677,386

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 06-049368

(43)Date of publication of application : 22.02.1994

---

(51)Int.Cl.

C08L101/02
C09D125/08
C09D133/00
C09D163/00
C09D175/04
C09D201/00

---

(21)Application number : 05-008346

(22)Date of filing : 21.01.1993

(71)Applicant : DAINIPPON INK & CHEM INC

(72)Inventor : KUMADA HAJIME
MARUYAMA KAZUYOSHI
TOKUNAGA KOJI
MURAKAMI YOICHI
YOKOYAMA YUKIO

---

(54) RESIN COMPOSITION FOR AUTOMOTIVE REPAIR COATING MATERIAL

(57)Abstract:

PURPOSE: To obtain a resin composition for antomotive repair coating material excellent in gloss, driability and build by mixing a specified modified vinyl copolymer as a base with optionally other specified components.

CONSTITUTION: The composition comprises 60-100 wt. % drying-oil-fatty-acid- modified vinyl copolymer, as a base, obtained by effecting the addition reaction of 100 pts.wt. epoxy vinyl copolymer obtained by copolymerizing 5-25wt.% epoxy vinyl monomer (e.g glycidyl methacrylate) with 0.1-10wt.% alkyd resin containing a copolymerizable unsaturation (e.g. Beckosol, a product of Dainippon Ink and chemicals Inc.) 1-60wt.% aromatic vinyl monomer (e.g. styrene) and 5-93.9 (the total being 100wt.%) vinyl monomer (e.g. methyl methacrylate) copolymerizable therewith with a drying oil fatty acid (e.g. linseed oil fatty acid) of an iodine value of 100-200, at most 40wt.% cellulose derivative, and at most 10wt.% ultraviolet absorber or drier and/or poly-isocyanate.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

DERWENT-ACC-NO: 1994-098003

DERWENT-WEEK: 199412

COPYRIGHT 2006 DERWENT INFORMATION LTD

TITLE: Resin compsn. for coating for repair of automobile composed of drying or fatty acid-modified vinyl! copolymer, cellulose deriv., UV absorber, drier and/or poly:isocyanate.

PATENT-ASSIGNEE: DAINIPPON INK & CHEM KK[DNIN]

PRIORITY-DATA: 1983JP-0140130 (July 30, 1983) , 1993JP-0008346 (July 30, 1983)

PATENT-FAMILY:

PUB-NO	PUB-DATE	LANGUAGE	PAGES	MAIN-IPC
JP 06049368 A	February 22, 1994	N/A	022	C08L 101/02

APPLICATION-DATA:

PUB-NO	APPL-DESCRIPTOR	APPL-NO	APPL-DATE
JP 06049368A	Div ex	1983JP-0140130	July 30, 1983
JP 06049368A	N/A	1993JP0008346	July 30, 1983

INT-CL (IPC): C08L101/02, C09D125/08 , C09D133/00 , C09D163/00 , C09D175/04 , C09D201/00

RELATED-ACC-NO: 1985-095046, 1994-128920

ABSTRACTED-PUB-NO: JP 06049368A

BASIC-ABSTRACT:

The compsn. is prepd. by adding less than 10 wt.% of (C) UV absorber and when necessary, (D) drier and/or (E) polyisocyanate to a mixt. of 60 to 100 wt.% of (A) drying oil fatty acid-modified vinyl copolymer and 40 wt. % or lower of (B) cellulose deriv.

(A) is obtd. by copolymerising 5 to 25 wt.% of (a) epoxy gp.-contg. vinyl monomer, 1 to 60 wt.% of (b) aromatic vinyl monomer, 0.1 to 10 wt.% of (c) alkyd resin with copolymerisable unsatd. bond and 5 to 93.9 wt.% of (d) other copolymerisable vinyl monomers to make a total of 100 wt.% and addn. reacting 5 to 60 pts. wt. of drying oil fatty acid having an iodine value of 100 to 200 with 100 pts. wt. of the resultant epoxy gp.-contg. vinyl copolymer.

Pref. (a) are glycidyl (meth)acrylate and betamethylglycidyl (meth)acrylate. Pref. (b) is styrene. (d) includes (meth) acrylate, diester of unsatd. dicarboxylic acid and monohydric alcohol, vinyl ester,vinyl ether, olefin, etc.. (B) are nitrocellulose, cellulose acetate, cellulose acetate propionate, cellulose acetate butylate, methylcellulose, ethylcellulose, benzylcellulose, etc..

USE/ADVANTAGE - The resin compsn. has high gloss, is fast dryingand forms a thick coating film which does not attack undercoat. It is useful for coating for repair of automobile.

CHOSEN-DRAWING: Dwg.0/0

TITLE-TERMS: RESIN COMPOSITION COATING REPAIR AUTOMOBILE COMPOSE DRY FATTY ACID MODIFIED POLYVINYL COPOLYMER CELLULOSE DERIVATIVE ULTRAVIOLET ABSORB DRY POLY ISOCYANATE

DERWENT-CLASS: A18 A23 A82 G02

* NOTICES *

JPO and NCIPI are not responsible for any
damages caused by the use of this translation.

1.This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2.**** shows the word which can not be translated.
3.In the drawings, any words are not translated.

DETAILED DESCRIPTION

[Detailed Description of the Invention]
[0001]
[Industrial Application] This invention is made new and relates to the useful resin constituent for the charges of automobile touch up. Furthermore, this invention uses a specific drying-oil fatty-acid denaturation vinyl copolymer as an indispensable component, and relates a cellulose derivative and/or an ultraviolet ray absorbent to the resin constituent for the charges of automobile touch up with very high practicality which changes also including a dryer and/or the poly isocyanate of moreover being hard to invade a ground coat or an established paint film, by dividing and excelling in gloss, drying, a feeling of ****, etc. further at a detail.
[0002]
[Description of the Prior Art] As a current place and a coating for automobile repair, there are a thing of the lacquer system which does not participate in bridge formation, and a thing of the urethane system which participates in bridge formation, among those the thing of an urethane system is hardenability, from the place excellent in the paint film engine performance, the object for finishing and the object for under coats are not asked, but need has been growing.
[0003] However, cannot say that the thing of this urethane system is quick-drying generally contrary to the goodness of the paint film engine performance, and moreover, if the solvent currently used is caused how When the old paint film (established paint film), and finishing and the under coat which have already been painted are used in a certain combination lacquer -- a system -- a primer surfacer -- invading -- shrinkage -- lifting -- starting -- things -- it is -- old -- a paint film -- what kind of -- a thing -- it is -- or -- recognizing -- things -- an automobile touchup -- carrying out -- the time -- carrying out -- this touchup -- failing -- not making -- a sake -- being important -- know-how -- becoming -- **** .
[0004] Therefore, the appearance of a pile automobile touch-up wearing coating is even the ardent request in this industry to the lifting about the shrinkage and lifting in the old paint film. By the way, in order not to participate in bridge formation, several steps of paint film engine performance is inferior [the paint film engine performance, gloss, or an appearance is inferior as compared with the thing of an urethane system, and], while saying that the thing of a lacquer system is used as a coating for automobile repair for many years, and it is easy to use it by quick-drying as compared with the thing of an urethane system similarly.
[0005] Therefore, an appearance of the coating system with which the defect of the both sides of such a lacquer system and an urethane system can be compensated is desired. It can be said that it is the amelioration approach by which having been proposed that the resin which a drying-oil fatty acid is made to add to an epoxy group content acrylic copolymer , and the method of obtain the resin of curing in air is already indicated by the British patent No. 767476 specification apart from this , and was obtained by such approach should cancel the fault which is insufficient with the lack of humid to a pigment is indicated by JP,53-51232,A and 53 No. -99231 official report .
[0006] However, after each of each amelioration approaches like the above makes a drying-oil fatty acid add to the glycidyl group in acrylic resin Manufacture of the place which is an approach of making it

esterify with the anhydrous dicarboxylic acid like an anhydrous tetrahydrophtal acid furthermore to (1) acrylic copolymer, (2) Denaturation by addition of the drying-oil fatty acid to this copolymer, and expanding-izing of the total reaction time which consists of three steps with esterification with (3) this fatty-acid denaturation copolymer and anhydrous dicarboxylic acid further, Complication of reaction control is invited, and since it is a thing used as cost rise-ization on production, it cannot be said that it is a desirable approach.

[0007]

[Problem(s) to be Solved by the Invention] this invention persons take an example by the **** actual condition mentioned above. However, by the simpler approach This denaturation copolymer is used in order the wettability over a pigment is good and to obtain the drying-oil fatty-acid denaturation vinyl copolymer which was moreover excellent in gloss. It excelled in quick-drying at gloss and a feeling of ****, and as a result of inquiring, it came to complete this invention wholeheartedly, in order to obtain the resin constituent for the charges of automobile touch up with very high practicality of being hard to invade a ground coat or the old paint film, moreover.

[0008]

[Means for Solving the Problem] Fundamentally this invention Namely, 5 - 25% of the weight of an epoxy group content vinyl monomer 0.1 - 10% of the weight which has the unsaturated bond which can be copolymerized one to 60% of the weight of an aromatic series system vinyl monomer of alkyd resin Choose and 5 - 93.9% of the weight of the vinyl monomer in which these and copolymerization are possible is made to copolymerize so that the sum total may become 100 % of the weight. And subsequently As opposed to the 100 weight sections of the epoxy group content vinyl copolymer obtained in this way The iodine number 100-200 60 - 100% of the weight of the drying-oil fatty-acid denaturation vinyl copolymer (A) which carries out the addition reaction of the becoming drying-oil fatty acid at a rate used as 5 - 60 weight section, and is obtained As opposed to the mixture which consists of a cellulose derivative (B) of 40 or less % of the weight of optimum dose Furthermore, it is going to offer the resin constituent for the charges of automobile touch up which blends the ultraviolet ray absorbent (C) of 10 or less % of the weight of optimum dose, changes on the basis of the weight of this mixture, or blends a dryer (D) and/or the poly isocyanate (E) further, and changes.

[0009] here -- setting -- said iodine number carried out -- 100-200 -- to a thing typical as a drying-oil fatty acid The fatty acid of natural oil fat, such as cottonseed oil, soybean oil, the U.S. ****, dehydrated castor oil, linseed oil, tall oil, or China wood oil, Although it is Soken Chemical & Engineering product] or a synthetic-drying-oil fatty acid like "PAMORIN (PAMOLYN) 200,300" (U.S. Hercules product) "high diene", the "high diene H", the "high diene S", and more than "SK conjugation fatty-acid #20" [these are independent -- it is -- depending on the case, in order to be able to make it able to mix at a rate of arbitration, and to be able to use and to adjust the iodine number of this fatty-acid system A coconut oil fatty acid, a castor oil fatty acid, octylic acid, a lauric acid, a "BASA tick acid" (synthetic-drying-oil fatty acid by the Netherlands country shell company), If the iodine number of stearin acid or hydroxy stearin acid becomes in the amount within the limits which do not spoil the air-drying nature of a denaturation vinyl copolymer (A) which can obtain less than 100 fatty acid and saturated fatty acid, of course, it can also be used, mixing with the **** drying-oil fatty acid shown above.

[0010] As amount of the drying-oil fatty acid used like the above-shown, 5 - 60 weight section and the rate used as 10 - 50 weight section are suitable preferably to the 100 weight sections of said epoxy group content vinyl copolymer. When this amount used is under 5 weight sections, the purpose denaturation copolymer (A) will become scarce at curing in air. Since the thing of three-dimensional structure also with a sufficient paint film is no longer obtained, physical properties and solvent resistance will deteriorate, and on the other hand, in exceeding 60 weight sections As a result of becoming or bridge formation of the paint film which weatherability also comes to fall upwards and is obtained progressing too much that it is easy to yellow, flexibility is spoiled, it becomes a weak paint film, and practical use can be presented with neither.

[0011] When the above mentioned epoxy group content vinyl copolymer will be described, next, to a thing typical as an epoxy group content vinyl monomer, first Glycidyl (meta) acrylate, beta-methyl glycidyl (meta) acrylate, or (meta) allyl glycidyl ether is begun. Partial saturation Monod or dicarboxylic acid like an acrylic acid, a fumaric acid, a maleic acid, or an itaconic acid, (Meta) Or alpha, such as monoester of this partial saturation dicarboxylic acid and monohydric alcohol, and beta-ethylene nature unsaturated carboxylic acid "HOA-MP" or more than "HOA-HS" [Carboxyl group content compounds, such as carboxyl group content acrylic monomer [made from Osaka Organic chemistry]], Or Monod 2-(meta) acryloyloxyethyl phthalate, A hydroxyl-group content vinyl monomer and maleic acids, such as 2-hydroxyethyl (meta) acrylate, 2-hydroxypropyl (meta) acrylate, or G 2-hydroxyethyl fumarate, A phthalic acid, a tetrahydrophtal acid, hexahydrophthalic acid, benzene tricarboxylic acid, "Himic acid [the Hitachi Chemical Co., Ltd. product]", a TODESHINIRU amber acid, To the unsaturated carboxylic acid of **** various kinds, such as an addition product obtained by the equimolar addition reaction with polycarboxylic acid (anhydride), such as an amber acid or a tetra-KURORU phthalic acid "Also for epichlorohydrin 200, 400, 441, and 850, a comb is 1050 [the epoxy resin made from great Japan Ink Chemical industry]," "Epicoat 828 and 1001 or 1004" (epoxy resin by the shell company), "Araldite 6071 or 6084" (epoxy resin by Switzerland country Ciba-Geigy), Like the "Chisso NOx 221" [the epoxy compound by Chisso Corp.], or "DENAKORU EX-810" [the epoxy compound by Nagase& Co., Ltd.] Although there is an epoxy group content polymerization nature compound which carries out the addition reaction of various kinds of Pori epoxy compounds which have at least two epoxy groups in a monad by the equimolar ratio, and is obtained, and these are independent or two or more sorts can be mixed and used If viscosity or a price of reactivity, a reaction number of stroke, and an end product etc. is taken into consideration, it will be the easiest to use the type monomer with comparatively low molecular weight of glycidyl (meta) acrylate, beta-methyl glycidyl (meta) acrylate, etc.

[0012] Although the epoxy group content vinyl monomer concerned is used in the range which becomes five to 25% of the weight From the place which is what participates in a reaction with the **** drying-oil fatty acid shown above, the epoxy group in the monomer concerned What the amount of the monomer used concerned should be determined for mainly depending on the amount of this drying-oil fatty acid used cannot be overemphasized. Usually, it is desirable to be used at a rate used as the epoxy group of the range used as 1.0-1.25Eq per Eq of this drying-oil fatty-acid carboxyl group from the point of a rate of reaction, and the point which can prevent the bad influence which a residual carboxyl group has on a paint film.

[0013] Moreover, the pigment with the alkyd resin small [the oil absorption like titanium oxide and rouge] which has the above mentioned unsaturated bond which can be copolymerized does not reach for saying, but it is used to improve especially the dispersibility of the comparatively large pigment of the oil absorption which is not good as for dispersibility like a **** organic pigment or carbon black, such as the Quinacridone system, a phthalocyanine system, and an azo system, and the alkyd resin concerned can be said to paint film engine-performance itself as what seldom involves in the semantics.

[0014] Although the so-called all of the oil free alkyd resin which has not denaturalized as the alkyd resin concerned by the thing which denaturalized with the oil or the fatty acid, or these are used, especially in this invention, each vinyl monomer and the thing of a type which has an unsaturated bond with copolymeric are suitable in this invention among each [these] alkyd resin.

[0015] as the alkyd resin concerned -- the saturated fatty acid; oleic acid like octylic acid, a lauric acid, stearin acid, or a "BASA tick acid" -- Unsaturated fatty acid; like linolic acid, the Reno Laing acid, an eleostearic acid, or a ricinoleic acid "PAMORIN 200,300", China wood oil (fatty acid), linseed oil (fatty acid), dehydrated castor oil (fatty acid), Tall oil (fatty acid), cottonseed oil (fatty acid), soybean oil (fatty acid), olive oil (fatty acid), safflower oil (fatty acid), castor oil (fatty acid), the drying oil (fatty acid) like the U.S. **** (fatty acid) (a half), or hydrogenation coconut oil (fatty acid) -- One sort or two sorts or more of mixture, oils, such as nondrying oil (fatty acid) like coconut oil (fatty acid) or palm oil (fatty acid), or a fatty acid, is used. Without using it Or ethylene glycol, propylene glycol, A glycerol, trimethylolethane, trimethylol propane, neopentyl glycol, One sort or two sorts or more of the polyhydric alcohol like 1,6-hexanediol, 1 and 2, 6-hexane triol, pentaerythritol, or a sorbitol, A benzoic acid, p-tert-butylbenzoic acid, a phthalic acid (anhydrous), a hexahydro (anhydrous) phthalic acid, A tetrahydro (anhydrous) phthalic acid, a phthalic acid, a tetra-chloro (anhydrous) phthalic acid, A hexa chloro (anhydrous) phthalic acid, a tetrabromo (anhydrous) phthalic acid, trimellitic acid, One sort of carboxylic acids, such as "himic acid", an amber (anhydrous) acid, a maleic acid (anhydrous), an itaconic acid (anhydrous), a fumaric acid, an adipic acid, sebacic acid, or oxalic acid, or two sorts or more with a conventional method Furthermore, the need is accepted. A mono-epoxy compound like the glycidyl ester of fatty acids, such as "car DEYURAE" (shell company product), A Pori epoxy compound like "Epiclon 200,400" and "Epicoat 828 and 1001", Or tolylene diisocyanate, hexamethylene di-isocyanate, Diisocyanate, such as isophorone diisocyanate or 4,4'-methylenebis (cyclohexyl isocyanate) The poly isocyanates obtained by the addition reaction with each of these diisocyanate, the above-mentioned polyhydric alcohol, and water Or it is one sort of the poly isocyanates which have the isocyanuric ring obtained by the polymerization (**) of diisocyanate, or two sorts or more, and what replaces some above mentioned polyhydric alcohol and the above mentioned carboxylic acids, is made to react with a conventional method, and is obtained is suitable.

[0016] in this case, it does not have a copolymeric unsaturated bond as the alkyd resin concerned -- or little saturated fatty acid or nondrying oil (fatty acid) denaturation type -- or oil free - which has not denaturalized with an oil or a fatty acid -- alkyd resin -- it cannot be overemphasized that it is required to make the copolymeric unsaturated bond which should serve as a graft point of each of other vinyl monomer introduce into the alkyd resin concerned about the thing of a type using unsaturated carboxylic acid, such as a maleic acid (anhydrous) and a fumaric acid.

[0017] And although it is within the limits which may be which amount, using as a minimum the minute amount of [if it is within the limits which does not exceed 10 % of the weight as amount of the alkyd resin used concerned obtained by doing in this way] 0.1 % of the weight just in it, and becomes one to 5% of the weight preferably, when using so much to remainder anyhow exceeding 10 % of the weight, solvent resistance, resistance to contamination, etc. come to be inferior. Since a fault, such as the carboxyl group in the alkyd resin concerned and the epoxy group in said epoxy group content vinyl monomer reacting at the time of a polymerization, and becoming easy to gel, comes out, it says that the dispersibility of the comparatively large pigment of oil absorption is improved, that is, it becomes impossible and to, expect the effectiveness of an improvement of pigment dispersibility in many cases preferably thru/or on the other hand, as for less than 0.1% of the weight of a case, as mentioned above.

[0018] therefore, as amount of the alkyd resin used concerned By **** within the limits mentioned above, so that gelation may not take place by the reaction of these radicals usually 0.1 - 10 % of the weight -- within the limits -- desirable -- 1 - 5 % of the weight -- it is good to make within the limits suitable and to determine by this within the limits in consideration of the amount of oxidation, the oil length, and a copolymeric unsaturated bond and the molecular weight of the alkyd resin concerned, the molecular weight of a denaturation copolymer (A) obtained.

[0019] Next, although styrene, alpha methyl styrene, p-t-butyl styrene, or vinyltoluene is typical as the above mentioned aromatic series system vinyl monomer, styrene is the most desirable in respect of a price above all. And since the weatherability of the paint film obtained is inferior and it will become unsuitable as paint resin of an outdoor type when being used so much exceeding 60 % of the weight as amount of the aromatic series system vinyl monomer used concerned, when using it, it is less than 60 % of the weight, and should be preferably determined suitably according to **** each military requirement, such as gloss, a feeling of ****, and weatherability, within limits which become one to 60% of the weight. Within the limits which consists of balance of gloss, a feeling of ****, leveling nature, weatherability, etc. ten to 50% of the weight is desirable.

[0020] Furthermore, if the typical thing of other vinyl monomers which have the epoxy group content vinyl monomer hung up above, an aromatic series system vinyl monomer, and the unsaturated bond which can be copolymerized and in which alkyd resin and copolymerization are possible is mentioned Methyl (meta) acrylate, ethyl (meta) acrylate, n-propyl (meta) acrylate, i-propyl (meta) acrylate, n-butyl (meta) acrylate, i-butyl (meta) acrylate, t-butyl (meta) acrylate, 2-ethylhexyl (meta) acrylate, lauryl (meta) acrylate, Cyclohexyl (meta) acrylate, benzyl (meta) acrylate, Various kinds of acrylate (meta) like dibromopropyl (meta) acrylate, TORIBUROMO phenyl (meta) acrylate, or alkoxy alkyl (meta) acrylate; A maleic acid, The diester of the partial saturation dicarboxylic acid and monohydric alcohol

like a fumaric acid or an itaconic acid; Vinyl acetate, "Vinyl ester; like benzoic-acid vinyl or "BEOBA" (vinyl ester by the shell company) The bis-coat BF BFM, 3F, or 3FM" [the fluorine-containing acrylic monomer made from Osaka Organic chemistry], The vinyl ester of the fluoro alkyl group content like perfluoro cyclohexyl (meta) acrylate, JIPA fluoro cyclohexyl fumarate, or N-i-propyl perfluoro octane SURUHONAMIDOECHIRU (meta) acrylate (par), and vinyl ether (Meta) They are olefins, such as fluorine-containing compound [, such as acrylate or unsaturated-carboxylic-acid ester,]; or (meta) acrylonitrile, vinyl chloride, vinylidene-chloride, and vinyl fluoride and vinylidene fluoride.
[0021] To a thing typical as a hydroxyl-group content vinyl monomer, moreover, 2-hydroxyethyl (meta) acrylate, 2-hydroxypropyl (meta) acrylate, 3-hydroxypropyl (meta) acrylate, 2-hydroxy butyl (meta) acrylate, 3-hydroxy butyl (meta) acrylate, 4-hydroxy butyl (meta) acrylate, 3-chloro-2-hydroxypropyl (meta) acrylate, alpha like G 2-hydroxyethyl fumarate, Monod 2-hydroxyethyl-monobutyl fumarate, or polyethylene-glycol monochrome (meta) acrylate, and the hydroxyalkyl ester of beta-ethylene nature unsaturated carboxylic acid; (meta) An acrylic acid, a crotonic acid, The partial saturation monomer or dicarboxylic acid like a maleic acid, a fumaric acid, an itaconic acid, or a citraconic acid is begun. alpha, such as monoester of these dicarboxylic acid and monohydric alcohol, beta-ethylene nature unsaturated carboxylic acid; An addition product and "car DEYURAE" with Above alpha, beta-unsaturated-carboxylic-acid hydronalium alkyl ester, and the above mentioned polycarboxylic acid (anhydride) of **** various kinds Monoglycidyl ester or butyl glycidyl ether of a univalent carboxylic acid like coconut oil fatty-acid glycidyl ester or octylic acid glycidyl ester, Although a methylol radical content compound or hydroxyethyl vinyl ether like the mono-epoxy compound like ethylene oxide or propylene oxide, addition product;, or N-methylol-ized acrylamide etc. can be used If there are monomers containing the functional group like this hydroxyl-group content vinyl monomer It is undoubted to gelation that it is necessary imperfect to determine the amount used like. The amount should be determined that gelation by the reaction of the hydroxyl group in the hydroxyl-group content vinyl monomer concerned and the glycidyl group (beta-methyl) in the aforementioned (beta-methyl) glycidyl (meta) acrylate will not take place.
[0022] next -- although all can usually be used as said cellulose derivative (B) carried out if used as an object for coatings -- among those -- also coming out -- if a typical thing is mentioned especially, they will be nitrocellulose, cellulose acetate, cellulose acetate propionate, cellulose acetate butylate, a methyl cellulose, ethyl cellulose, or a benzyl cellulose.
[0023] Although what is necessary is just to use the cellulose derivative concerned when there is the need of raising drying, gasoline-proof nature, adhesion, etc. further, as amount of [in that case used], 40 or less % of the weight, 30 or less % of the weight is suitable, and it does not bar using together the plasticizer of **** well-known common use of dibutyl phthalate or dioctyl phthalate by request at all preferably. When this amount used exceeds 40 % of the weight, since resistance to contamination, a water resisting property, moisture resistance, etc. are conspicuous and it comes to fall, it is not desirable.

[0024] moreover -- although what is necessary is for said ultraviolet ray absorbent (C) carried out to be a component used when there is the need of raising the endurance of this invention constituent further further, and just to carry out addition mixing each time -- in that case -- criteria [AUW / of said denaturation copolymer (A) and cellulose derivative (B)] -- carrying out -- 0 - 10% -- what is necessary is just to use in the range If the amount used uses mostly exceeding 10%, while effectiveness is large, a water resisting property will fall or it will become disadvantageous also in respect of cost in many cases.

[0025] If the typical thing of the ultraviolet ray absorbent (C) concerned is shown, a benzophenone, A 2, 4-dihydrobenzophenone, 2, 2', 4, and 4'-tetra-hydroxy benzophenone, 2-hydroxy-4-methoxybenzophenone, 2, and 2'-dihydroxy -4, a 4'-dimethoxy benzophenone, A 2 and 2'-dihydroxy benzophenone, 2-hydroxy-4-octoxybenzophenone, A 2-hydroxy-4-DODESHIROKISHI benzophenone, a 2-hydroxy-4-methoxy-5-sulfo benzophenone, 5-chloro-2-hydroxy benzophenone, 2, and 2'-dihydroxy -4, a 4'-dimethoxy-5-sulfo benzophenone, A 2-hydroxy-4-methoxy-2'-carboxy benzophenone, 2-hydroxy-4- (2-hydroxy-3-methyl-acryloxy isopropoxy benzophenone; -- 2-(2'-hydroxy-5'-methyl-phenyl)-benzotriazol --) 2-(2-hydroxy - 3, 5-G t-amyl-phenyl)-2H-benzotriazol, 2-(2'-hydroxy - 3' and 5'-G t-amyl-phenyl) benzotriazol, 2-(2'-hydroxy - 3', 5'-G t-butyl-5'-methyl-phenyl) benzotriazol, 2-(2'-hydroxy - 3' and 5'-G t-butyl-phenyl)-5-chloro-benzotriazol, 2-(2'-hydroxy - 3' and 5'-G t-isoamyl-phenyl) benzotriazol, Benzotriazol; A phenyl SARISHI rate, (2-hydroxy-5-t-buthylphenyl) A 4-t-butyl-phenyl SARISHI rate, a p-octyl-phenyl SARISHI rate; ethyl-2-cyano - 3 and 3'-diphenyl-acrylate, 2-ethylhexyl-2-cyano-3 and 3'-diphenyl-acrylate; A hydroxy-5-methoxy-acetophenone, 2-hydroxy-naphthophenone; -- 2-ethoxyethyl-p-octyl methoxycinnamate; -- nickel-bis-octyl phenyl SURUFAIDO; -- 4-benzoyloxy-2, 2 and 6, and 6-tetramethylpiperidine -- It may be screw-(2, 2, 6, and 6-tetramethyl-4-piperidyl) sebacate or "tinuvin 292" (Ciba-Geigy product), and independent use or two or more sorts of concomitant use are sufficient as these.

[0026] Furthermore, since effectiveness is increased, the antioxidant of ****, such as ""Sumi Reiser BHT [the Sumitomo Chemical Co., Ltd. product]", the "C NOx BCS" [the Shiroishi Calcium product], "IRUGA NOx 1010 or 1076" (Ciba-Geigy product) and NOKURAIZA TNP" [Ochi New product] or the "anti oxidant KB" (West Germany country Bayer product), and common knowledge common use can also be used together.

[0027] Next, as the above mentioned dryer (D), although any are sufficient as long as it is commonly used as an object for coatings, usually Among those, but especially, although it is naphthenate, such as cobalt, vanadium, manganese, a cerium, lead, iron, calcium, zinc, a zirconium, a cerium, nickel, or tin, an octylic acid salt, or a resinate as a typical thing What is necessary is just to determine suitably according to the class of this dryer, the combination of each component, or a military requirement out of the amount of common use as that amount used.

[0028] In that case, little concomitant use of the organic peroxide, such as benzoyl peroxide, methyl-ethyl-ketone peroxide, or t-butyl par benzoate, can be carried out, and the use effectiveness of the dryer concerned can also be heightened. Moreover, the additive for coatings of well-known common use of a pigment agent or a leveling agent can also be used together.

[0029] furthermore, to a thing typical as the above mentioned poly isocyanate (E) Tolylene diisocyanate, xylylene diisocyanate, or aromatic series diisocyanate like diphenylmethane diisocyanate; Tetramethylene di-isocyanate, Aliphatic series diisocyanate; like hexamethylene di-isocyanate or trimethyl hexamethylene di-isocyanate, or isophorone diisocyanate, A methylcyclohexane -2, 4-(or 2, 6-) diisocyanate, **** diisocyanate, such as cycloaliphatic diisocyanate like 4,4'-methylenebis (cyclohexyl isocyanate) or 1, and 3-JI (isocyanate methyl) cyclohexane Or these each diisocyanate and said polyhydric alcohol, polyester system resin of the low molecular weight which has an isocyanate radical and the functional group which reacts (an oil denaturation type thing is also included.) An acrylic copolymer (what uses styrene as a comonomer component is included.) Or there are an addition product, water etc., a polymer (oligomer is also included.) which is a buret object or each above-mentioned diisocyanate further (**).

[0030] By the way, in using the poly isocyanate concerned, use of the aromatic series diisocyanate which yellows by ultraviolet rays or produces a crack, or those derivatives is unsuitable as an object for finishing, and it is suitable for **** primer, such as a primer surfacer which weatherability seldom needs, and chassis black or a chipping-proof coating, chiefly. therefore -- such a case -- aliphatic series diisocyanate and cycloaliphatic diisocyanate with the sufficient weatherability as an object for finishing -- suiting -- what is necessary is just to use those various derivatives etc. As amount of the poly isocyanate used concerned, OH/NCO=1 / equivalent ratio which becomes 0.1 - 1/1.2 is suitable.

[0031] In obtaining this invention constituent, first obtain the fatty-acid denaturation vinyl copolymer (A) which is made to add the drying-oil fatty acid which described it above subsequently to this copolymer after usually preparing said epoxy group content vinyl copolymer by solution polymerization, and is made into the purpose, but In the copolymerization reaction which should also be called reaction of this first stage eye if it is after the polymer invert ratio of an epoxy group content vinyl copolymer is usually alike, sets and is secured 95% or more -- already -- the conclusion of this copolymerization reaction -- not waiting -- ** -- a drying-oil fatty acid -- in addition, since the addition reaction which should also be called reaction of a second stage eye can be advanced, it is advantageous.

[0032] Moreover, the temperature suitable for the polymerization of **** each component compound whose reaction temperature does not receive a limit exceptionally, either and described it above to copolymerization reaction time, That is, that what is necessary is just the temperature within the limits which is usually adopted and which becomes 50-140 degrees C on the other hand, the temperature which was suitable for said addition of **** each reaction component carried out at the time of an addition reaction, i.e., 110-180 degrees C, -- since it can also make [that what is necessary is just the temperature of the range] with an elevated temperature that this reaction should be promoted especially at the time of an addition reaction -- this -- moreover, it is advantageous.

[0033] Furthermore, although the ring breakage catalyst of an epoxy group may be used for a promotion **** sake and each catalyst of well-known common use can use an addition reaction in that case, in a but especially typical thing, they are triethylamine, diethylenetriamine or the tertiary amine like an imidazole, and BF3. They are the acids like a complex, phosphoric acid, or a sulfuric acid etc. Moreover, if it is the thing of well-known common use as a polymerization initiator which is used in performing a polymerization, either can be used, but if a typical thing is illustrated but especially, they will be azobisisobutyronitril, benzoyl peroxide, t-butyl par benzoate, t-butyl par OKUTETO, G t-butyl peroxide, etc.

[0034] Although a solvent can also use the thing of well-known common use If a typical thing is mentioned but especially, among those, toluene or the aromatic series system like a xylene, Ethyl acetate, butyl acetate, or the ester system like a cellosolve acetate, It is a ketone system like the alcoholic system like a methanol or a butanol, a methyl ethyl ketone, or methyl isobutyl ketone etc. Furthermore, a hexane, a heptane, a cyclohexane, a methylcyclohexane, The solvent of petroleum naphtha, the aliphatic series like a mineral spirit, or an alicyclic system is also usable, and especially an aliphatic series system or an alicyclic system solvent should not be lacked in order to obtain the coating which cannot invade the old paint film easily.

[0035] As the class of this solvent, combination, and the amount used, after taking into consideration the amount of said drying-oil fatty acid used, the amount of the vinyl part used in an epoxy group content vinyl copolymer, etc., it can determine suitably. Thus, the gloss which was excellent with the wettability from the place which has taken the form of the drying-oil fatty-acid denaturation vinyl copolymer to which the graft of the alkyd resin was carried out to the good pigment of alkyd resin is brought about, and the drying-oil fatty-acid denaturation vinyl copolymer obtained has the advantage that air hardening is also possible, by blending a dryer on account of this features-structure.

[0036] In this invention Moreover, under preparation of an epoxy group content vinyl copolymer, Alkyd resin only in a radical polymerization that is, not only in a radical polymerization The result to which an addition reaction with the epoxy group in said epoxy group content vinyl monomer also advances [the carboxyl group in the alkyd resin in within the limits of said amount of specification], The denaturation copolymer (A) obtained has the molecular weight distribution and the advantage that what has the features of excelling also in the adhesion of a feeling of **** and a substrate base is obtained from a large place while excelling also in pigment dispersibility.

[0037] this invention constituent agrees and suits the various requests in this **** industry this mentioned above. Namely, the resin constituent for the charges of automobile touch up of this invention The hydroxyl group which exists a little in the crosslinking reaction by the oxidation polymerization based on the drying-oil fatty-acid residue which may say as the charge of automobile touch up of the third type, and is contained in a denaturation copolymer (A), or a denaturation copolymer (A), To crosslinking reaction with the poly isocyanate (E) blended to it, and a pan these both -- crosslinking reaction -- it can be said that the crosslinking reaction of three types is the unique constituent that the paint film of the engine performance which could adopt about one kind of denaturation vinyl copolymer (A) according to the request, and was excellent through such crosslinking reaction is obtained.

[0038] Since the drying-oil fatty acid is introduced into said denaturation vinyl copolymer (A) as an indispensable component of this invention constituent, this invention constituent The coating for repair which there is an advantage that a weak solvent can be used so much, therefore cannot invade the old paint film easily can be obtained from the place which has become that it is easy to dissolve in a solvent

as a whole with solvent power weaker than the solvent for acrylic polyols currently used for the urethane system (weak solvent).
[0039] By furthermore, the peculiar technique of carrying out the addition reaction of the drying-oil fatty acid to an epoxy group content vinyl copolymer The indispensable component slack denaturation copolymer (A) of this invention constituent also becomes having a hydroxyl group, in addition is set to this invention. If it does in this way by necessary from the place which can also use together a hydroxyl-group content vinyl monomer besides an epoxy group content vinyl monomer Furthermore, oxidation-polymerization bridge formation hardening can also take the technique of urethane bridge formation hardening by also being able to make a hydroxyl group contain, consequently making the poly isocyanate (E) blend, and according to a dryer (D) further, There is an advantage that the technique of hardening by two crosslinking reaction with this urethane bridge formation hardening can also be taken.
[0040]
[Example] Next, although the example of reference, an example, and the example of a comparison explain this invention concretely, unless the section and % have a notice especially in below, they shall be weight criteria altogether.
[0041]
The example 1 of reference [the example of preparation of a denaturation vinyl copolymer (A)]
In the 4 Thu openings flask equipped with the thermometer, the reflux condenser, the agitator, and the nitrogen gas inlet The 800 sections of a xylene, the 71 sections, and G t-butyl peroxide (it is hereafter written as DTBPO.) of "BEKKOZORU P-470-70 [the long oil alkyd resin by Dainippon Ink & Chemicals, Inc.]" In the place which taught the two sections, carried out the temperature up to 125 degrees C, and became this temperature The 400 sections of styrene (St), The 300 sections of methyl methacrylate (MMA), the 55 sections of acrylonitrile (AN), The 125 sections of glycidyl methacrylate (GMA), the 70 sections of ethyl acrylate (EA), The mixture which consists of the ten sections of azobisisobutyronitril (azobisuisobutironitoriru), the seven sections of t-butyl par OKUTETO (TBPO), and the four sections of t-butyl par benzoate (TBPB) is dropped in 5 hours. Make after dropping termination hold to this temperature for 5 hours, and a nonvolatile matter (NV) in the place used as 53.9% It carries out in performing [add the 50 sections of a linseed oil fatty acid, the 150 sections of a soybean-oil fatty acid, and the 0.2 sections of 2-methylimidazole (2MIZ), and]-at this temperature-addition reaction of glycidyl group and carboxyl group 13 hours. NV at 60.3% Viscosity (Gardner; it is the same as that of the following) is Z6. Although the solution of the fatty-acid denaturation vinyl copolymer with which the acid number becomes 2.6 was obtained, the 400 sections of a xylene were added to this thing, and NV was adjusted to 50%.
[0042] the number average molecular weight (it is hereafter written as Mn.) NV of the resin solution obtained in this way is 50.1%, viscosity is Y-Z, and the color numbers (Gardner; it is the same as that of the following) are 5-6, and according to gel permeation chromatography (GPC) -- 8,300 -- it was a transparent solution. Hereafter, this is written as a denaturation copolymer (A-1).
[0043] The example 2 (same as the above) of reference
In the same flask as the example 1 of reference, the 200 sections of "BEKKOZORU 1343" (middle oil alkyd resin by the company same as the above), Teach the 1,300 sections of TAPEN, and the three sections of DTBPO, and a temperature up is carried out to 120 degrees C. At this temperature, the 300 sections of St, the 300 sections of MMA, the 200 sections of GMA, the 100 sections of n-butyl acrylate (BA), The white wax-like vinyl copolymer which is not dissolving in TAPEN in this phase where the mixture which consists of the 15 sections of azobisuisobutironitoriru, the ten sections of TBPO, and the two sections of TBPB is dropped in 5 hours, hold at this temperature further for 12 hours, make a polymerization continue, and NV becomes 42.0% was obtained.
[0044] Subsequently, viscosity is the place made to react until it added the 100 sections of a cottonseed oil fatty acid, and the 300 sections of a dehydrated-castor-oil fatty acid to this copolymer and the acid number was set to about 1 at 150 degrees C, and NV is Z-Z1 at 0.8%. The transparent resin solution with which the color numbers is [the acid number] 1-2 in 1.1, and Mn becomes 7,200 was obtained. Hereafter, this is written as a denaturation copolymer (A-2).

[0045] The example 3 (same as the above) of reference
In the same flask as the example 1 of reference, the 1,200 sections of a xylene, the 29 sections of "BEKKOZORU P-470-70", In the place which taught the four sections of DTBPO, carried out the temperature up to 125 degrees C, and became this temperature The 200 sections of St, The 230 sections of MMA, the 125 sections of GMA, the 100 sections of BA, the 225 sections of n-butyl methacrylate (BMA), In the place where the mixture which consists of the 100 sections of 2-hydroxyethyl methacrylate (2-HEMA), the five sections of azobisuisobutironitoriru, the three sections of TBPO, and the five sections of TBPB was dropped in 5 hours, the polymerization was further continued at this temperature, and NV became 44% The 100 sections of a linseed oil fatty acid, the 100 sections of a safflower oil fatty acid, and BF3 The place which added the 0.02 sections of etherate and was made to react up to the acid-number 1 neighborhood, and NV at 50.5% Viscosity is Z4. The transparent resin solution with which a hydroxyl value is [the acid number] 35 in 2 for the color number, and Mn becomes 14,000 by 1.8 was obtained. Hereafter, this is written as a denaturation copolymer (A-3).
[0046] The example 4 (same as the above) of reference
In the place which taught the 1,075 sections of a xylene, the 125 sections of "BEKKOZORU J-571" (long oil alkyd resin by the company same as the above), and the four sections of DTBPO to the same flask as the example 1 of reference, carried out the temperature up to 125 degrees C, and became this temperature The 400 sections of St, the 200 sections of BMA, the 50 sections of GMA, the 100 sections of 2-HEMA, After dropping the mixture which consists of the 50 sections of AN, the 100 sections of BA, the 18 sections of TBPO, and the four sections of TBPB in 4 hours and continuing a polymerization for 12 hours, a temperature up is carried out to 150 degrees C. The place which the 100 sections of a dehydrated-castor-oil fatty acid were added [place], and continued the addition reaction up to the acid-number 1 neighborhood, and the transparent resin solution with which 1.2 and a hydroxyl group become [Z1 and the acid number], and 5-6, and Mn become [NV / viscosity / 30 and the color number] 11,000 49.3% were obtained. Hereafter, this is written as a denaturation copolymer (A-4).
[0047] The example 5 (same as the above) of reference
Except having made it change instead of a reflux condenser, so that a water separator may be attached The isophthalic acid 545 section, the adipic-acid 248 section, the neopentyl glycol 362 section, the trimethylol propane 276 section, and the fumaric-acid 18 section are taught to the same flask as the example 1 of reference, and it is N2. In an air current Make 180 degrees C react for 3 hours, subsequently carry out a temperature up to 220 degrees C over 2 hours, and a reaction is made to continue. NV is made to dilute with a partially aromatic solvent to 60%. a xylene / butyl-acetate =50/50 when the solid content acid number is set to about 6 at this temperature, after lowering the temperature (weight ratio) -- The oil free alkyd resin solution of polymerization nature unsaturated bond content with which H-I and the acid number become [viscosity] and 81 and the color number become [3.8 and a hydroxyl value] two was obtained.
[0048] Subsequently, teach the 34 sections of this resin solution, the 1,200 sections of a xylene, and the five sections of DTBPO to the same flask as the example 1 of reference, and a temperature up is carried out to 125 degrees C. In the place which became this temperature The St300 section, the MMA30 section, the t-butyl methacrylate (t-BMA) 100 section, The GMA125 section, the BMA285 section, the 2-HEMA40 section, the BA100 section, In the place where the mixture which consists of the azobisuisobutironitoriru8 section, the TBPO3 section, and the TBPB5 section was dropped over 5 hours in, the polymerization was made to continue at this temperature further in, and NV became 44% The 100 sections of a linseed oil fatty acid, the 100 sections of a safflower oil fatty acid, and BF3 2 and a hydroxyl value 50.1% by 25 [the place which added the 0.04 sections of etherate and was made to react up to the acid-number 1 neighborhood, and NV] [viscosity] [Y-Z and the acid number] [1.9 and the color number] And the transparent resin solution with which Mn becomes 12,000 was obtained. Hereafter, this is written as a denaturation copolymer (A-5).
[0049] The example 6 (same as the above) of reference
Viscosity obtained [NV / Y and the color number / 2 and the acid number] the transparent resin solution with which it is 1.5 and Mn becomes 7,100 50.6% like the example 2 of reference except

having made it change so that t-BMA of tales doses may be used instead of St. Hereafter, this is written as a denaturation copolymer (A-6).
[0050] The example 7 (same as the above) of reference
Viscosity obtained [NV / Z3 and the color number / 2 and the acid number / 1.7 and a hydroxyl value] the transparent resin solution with which it is 35 and Mn becomes 14,000 49.8% like the example 3 of reference except having made it change instead of St of the 200 sections, so that "screw coat 8F" of the N-i-propyl PAFURUOROOKUTAN sulfonamide ethyl acrylate of t-BMA of the 100 sections and the 50 sections and the 50 sections [the octafluoro butyl methacrylate made from Osaka Organic chemistry] may be used. Hereafter, this is written as a denaturation copolymer (A-7).
[0051] The example 8 (same as the above) of reference
After teaching the 818 sections of a xylene, and the two sections of DTBPO to the same flask as the example 1 of reference, carrying out a temperature up to 125 degrees C and becoming this temperature Except having made the amount of BA change into the 120 sections, it was the place where it carried out like the example 1 of reference, and NV became 54.1%, and the 50 sections of a linseed oil fatty acid, the 150 sections of a soybean-oil fatty acid, and the 0.2 sections of 2-MIZ were added, and the addition reaction was continued up to the acid-number 2.5 neighborhood. Subsequently, the transparent resin solution with which 5-6, and the acid number are [the place which the xylene of the 400 sections was added / place / here and made NV adjust to 50%, and NV / Y and the color number] 2.2 for 49.8% and viscosity, and Mn becomes 8,000 was obtained. Hereafter, this is written as a denaturation copolymer (A-8).
[0052] The example 9 (same as the above) of reference
The transparent resin solution with which 1.0 and the color number are [the place which was entirely lacked in use of "BEKKOZORU 1343", and made the amount of the TAPEN used the 1,400 sections, and NV performed like the example 2 of reference 41.8% except having made it change so that a white wax-like vinyl copolymer may be obtained, and NV / Y-Z and the acid number] 1-2 for 50.1% and viscosity, and Mn becomes 7,000 was obtained. Hereafter, this is written as a denaturation copolymer (A-9).
[0053] The example 10 (same as the above) of reference
Instead of the polymerization nature unsaturated bond content oil free alkyd resin solution of the 3.4 sections BMA of the 20 sections and the xylene of the 14 sections are used. The initial charge to a flask in the 1,214 sections from the 1,200 sections And viscosity obtained [NV / X-Y2 and the acid number / 1.8 and the color number / 1 and a hydroxyl value] the transparent resin solution with which it is 25 and Mn becomes 12,000 49.9% like the example 5 of reference except having made the amount of BMA which should be dropped change into the 305 sections from the 285 sections. Hereafter, this is written as a denaturation copolymer (A-10).
[0054] The example 11 (same as the above) of reference
t-BMA of tales doses instead of St of the 200 sections instead of "BEKKOZORU P-470-70" of the 29 sections It changes [in addition], respectively so that BMA of the 20 sections and the xylene of the nine sections may be used. And these vinyl monomers and solvents Viscosity obtained [NV / Z2 and the color number / 1 and the acid number / 1.9 and a hydroxyl value] the transparent resin solution with which it is 35 and Mn becomes 14,000 50.0% like the example 3 of reference except having changed all so that it might use not as an initial brewing part but as a dropped part. Hereafter, this is written as a denaturation copolymer (1-11).
[0055] Denaturation copolymer (A-1) - (A-8) obtained in examples 1-23, the example 1 of a comparison, and the examples 1-8 of 2 reference is used. And "TIPAQUE CR-93" as shown in the 1st table and the 2nd table [the rutile type titanium dioxide by Ishihara Sangyo Kaisha, Ltd.], 6% naphthenic-acid cobalt / 24% naphthenic-acid lead =50 / 50 (weight ratio) -- the white enamel coating was prepared also using a dryer, a cellulose derivative, an ultraviolet ray absorbent, and/or the poly isocyanate. However, the examples 1 and 2 of a comparison are examples at the time of using what is marketed as a coating for acrylic urethane system automobile repair, respectively.
[0056] As this cellulose derivative, respectively In addition, the nitrocellulose for 1 / 4 seconds

(1/4"NC), "EAB-551-0.2 [the cellulose acetate butylate (CAB) by U.S. Eastman Kodak Co.]" is used. Mixture (a car "tinuvin" is the West Germany country Ciba-Geigy product) is used. moreover -- as an ultraviolet ray absorbent -- "tinuvin 292" / "tinuvin 900" =50 / 50 (weight ratio) -- As poly isocyanate, "Bar knock DN-950" [the hexamethylene di-isocyanate system poly isocyanate by Dainippon Ink & Chemicals, Inc.], Although "Coronate EH [the hexamethylene di-isocyanate system poly isocyanate made from Japanese Polyurethane Industry]" was used examples 2 and 22 -- setting -- the butyl benzyl of the two sections -- phthalate -- the plasticizer was also used together -- it carried out and each cellulose derivative was used as a methyl-ethyl-ketone solution 40%.
[0057] Coating-ization of white enamel and to "TIPAQUE CR-93" of the 100 sections of the base resin component slack denaturation copolymer (A) of the varnish for coatings, and the specified quantity you add the xylene of the further 30 sections, and the glass bead of the 200 sections, and make it mill for 90 minutes in a sand mill -- carrying out -- 35% -- although referred to as PWC -- this time -- as the thinner for dilution -- a xylene / acetic-acid i-butyl =90 / 10 (weight ratio) -- the partially aromatic solvent was used. Subsequently, although paint was based on the spray painting method, the forced drying which becomes 60 degrees C for 20 minutes as hardening conditions is adopted using a "BONDE light #144" processing dull steel sheet and a glass plate as a base material, and the trial of each paint film engine performance is performed after leaving it for these after [a forced drying] seven days.
[0058] After putting in a cross cut among each trial item after "adhesion" trial cuts a grid that is, Carry out cellophane tape exfoliation and the trial of "gasoline-proof nature" Extent of softening of the paint film after 2-hour immersion and discoloration to regular gasoline, And when it evaluated synthetically from the visual judgment of the existence of a blister etc. and a "weatherproof" trial is exposed with a sunshine Weather-O-meter for 1,500 hours, With, it displays. each gloss retention (%) at the time of carrying out an outdoor exposure for two years in Miyazaki-shi -- a "drying" trial with the set to touch (unit: minute) Although two kinds of what depended the remains of gauze after carrying the gauze of a four-sheet pile on a paint film front face and carrying 100g weight for 1 minute further on it on the visual judgment are performed, this drying judgment valuation basis is depended below.
[0059] O .... Gauze-******-less O .. ** with gauze ****** .. x with remains of gauze remarkable .. remarkable -- those with the remains of gauze [0060] In addition, judgment evaluation especially of the "lifting nature" is examined and carried out by the approach as shown below. That is, the A mold examining method uses commercial "new one coat" by lacquer mold primer-surfacer [ISAMU PAINT CO., LTD. for the old paint film of bridge formation molds, such as an urethane system already painted on the "BONDE light #144" processing dull steel sheet, heat-curing acrylic, or a heat-curing polyester system, first.] it paints, a forced drying is carried out for 40 minutes at 60 degrees C, it says that each coating of examples 1-23 and the examples 1 and 2 of a comparison is painted further on the paint film degreased after grinding and drying with #400 waterproof sandpaper after neglect one whole day and night, and it comes out in this case that lifting appears in the part of the paint film of a primer surfacer.
[0061] Next, the B mold examining method first uses "high PURASAFU 2C" by the commercial urethane system primer-surfacer [same-as-the-above company for the old paint film of lacquer molds, such as nitrocellulose lacquer already painted on the above-mentioned **** processing steel plate, denaturation acryl lacquer, straight acryl lacquer, or high solid lacquer.] it paints, a forced drying is carried out for 40 minutes at 60 degrees C, it says that each coating of examples 1-23 and the examples 1 and 2 of a comparison is painted further on the paint film degreased one whole day and night after grinding and drying with #400 waterproof sandpaper after neglect, and it comes out in this case that lifting appears in the part of the old paint film.
[0062] Although it divided into the 1st table about examples 1-20, and the result of each example and the example of a comparison was divided into the 2nd table, respectively about examples 21-23 and the examples 1 and 2 of a comparison and was shown, only the examples 1 and 2 of a comparison were shown in each table.
[0063]
[Table 1]

第1表（1）

		塗料配合					
実施例	変性共重合体	主剤	酸化チタン	ドライヤー溶液	セルローズ溶液	紫外線吸収剤	ポリイソシアネート
1	A－1	100	27	2	N　14		
2	A－1		31	2			
3	A－1		27	2		0．2	
4	A－1		27	2			
5	A－3		27	2			
6	A－3		28	2	N6．5		
7	A－3		35			0．2	B　21
8	A－3		35	1		0．2	B　21
9	A－4		27	2			
10	A－4		34				B　18
11	A－4		36		N6．5		B　18

[0064] Footnote [of the <<1st table]>>
N [Brief sketch C of DN-950" ... Brief sketch of "coronate EH" [0065]] ...... Brief sketch E of "1 / nitro SEROZU (1/4"NC)" for 4 seconds ... Brief sketch B of "EAB-551-0.2" ... "bar knock
Gloss ...... 60-degree mirror reflectivity (%)
an Erichsen value ...... unit: -- mm shock resistance ... a notch, 1/2 inch 500g (load), and concave unit:mm [0066]
[Table 2]

第1表（2）

		塗料配合					
実施例	変性共重合体	主剤	酸化チタン	ドライヤー溶液	セルロース溶液	紫外線吸収剤	ポリイソシアネート
１２	Ａ－４	１００	２８	１	Ｎ６．５		
１３	Ａ－５		２８	２			
１４	Ａ－５		３３				Ｂ　１５
１５	Ａ－５		３３	１			Ｂ　１５
１６	Ａ－６		２７	２			
１７	Ａ－７		３４	２	Ｅ　３１		
１８	Ａ－７		４０		Ｅ　３１		Ｃ　１２
１９	Ａ－７		４０	１	Ｅ　３１		Ｃ　１２
２０	Ａ－７		２７	２			
比較例１		市販アクリルウレタン系塗料（Ａ）					
比較例２		市販アクリルウレタン系塗料（Ｂ）					

[0067]
[Table 3]

第 1 表（3）

実施例	光沢値	鉛筆硬度	付着性	エリクセン値	耐衝撃性	耐ガソリン性	組合せA型	組合せB型
1	96	〜2H	100	＞7	＞50	○	◎	◎
2	94	2H		＞7	＞50	○〜△	◎	◎
3	96	〜2H		＞7	＞50	○	◎	◎
4	94	〜2H		＞7	＞50	○	◎	◎
5	93	〜2H		＞7	＞50	○	◎〜○	◎〜○
6	93	2H		＞7	40	○〜△	◎	◎
7	95	2H		＞7	＞50	◎	◎〜○	◎〜○
8	94	〜3H		＞7	＞50	◎	◎〜○	◎〜○
9	96	〜2H		＞7	＞50	○	◎〜○	◎〜○
10	97	2H		＞7	＞50	◎	◎〜○	◎〜○
11	94	2H		＞7	＞50	◎	◎〜○	◎〜○

[0068] << -- footnote>> "gloss" of the 1st table, a "pencil degree of hardness", "adhesion", an "Erichsen value", "shock resistance", and "gasoline-proof nature" are named generically, and it considers as "many paint film physical properties." Moreover, respectively a "combination A mold" and a "combination B mold" carry out the designation of the combination of top coat and the primer, double such both-sexes ability, and name it "lifting nature" generically.
"100" ...... They are "100/100" of semantics.
[0069] "-H" in the display of a pencil degree of hardness, "-2H", and "-3H" shall express "F-H", "H-2H", and "2H-3H" one by one, respectively.
[0070]
[Table 4]

第　１　表（4）

実施例	光沢値	鉛筆硬度	付着性	エリクセン値	耐衝撃性	耐ガソリン性	組合せＡ型	組合せＢ型
１２	９５	２Ｈ	１００	＞７	４５	○	◎	◎
１３	９４	～２Ｈ		＞７	４５	○	◎	◎
１４	９５	～２Ｈ		＞７	＞５０	◎	◎～○	◎～○
１５	９５	２Ｈ		＞７	＞５０	◎	◎～○	◎～○
１６	９２	Ｈ		＞７	＞５０	○	◎	◎
１７	９１	～２Ｈ		＞７	４０	○	◎～○	◎～○
１８	９３	２Ｈ		＞７	＞５０	◎	◎～○	◎～○
１９	９３	２Ｈ		＞７	＞５０	◎	◎～○	◎～○
２０	９２	～２Ｈ		＞７	＞５０	○	◎	◎
比１	９４	Ｆ	１００	＞７	＞５０	◎～○	×	×
比２	９３	～Ｈ		＞７	＞５０	○	×	×

[0071] Footnote [of the <<1st table]>>
"Ratio 1" ...... Brief sketch of the example 1 of a comparison "a ratio 2" ... Brief sketch of the example 2 of a comparison [0072]
[Table 5]

第　１　表（5）

実施例	促進耐候	屋外曝露	指触乾燥	1	3	5	7
１	７０	７４	６	△～×	○～△	◎～○	◎
２	６８	７２	４	△	○	◎～○	◎
３	７４	７８	６	△～×	○～△	◎～○	◎
４	７０	７５	１３	×	△	○	◎～○
５	７５	７７	７	△～×	○～△	◎～○	◎

6	70	73	4	△	○	◎~○	◎
7	84	92	8	△~×	○~△	◎~○	◎
8	82	91	6	△	○	◎~○	◎
9	76	80	7	△~×	○~△	◎~○	◎
10	81	86	8	×	△	○	◎~○
11	71	78	5	△	○~△	◎~○	◎

[0073] <<, respectively footnote>> "a combination A mold" of the 1st table and a "combination B mold" carry out the designation of the combination of top coat and the primer, double such both-sexes ability, and name it "lifting nature" generically.

[0074] "1" in an upper table, "3", "5", and "7" express "neglect time amount (hrs.)", respectively, and each of these data show "drying."

[0075]

[Table 6]

第　1　表（6）

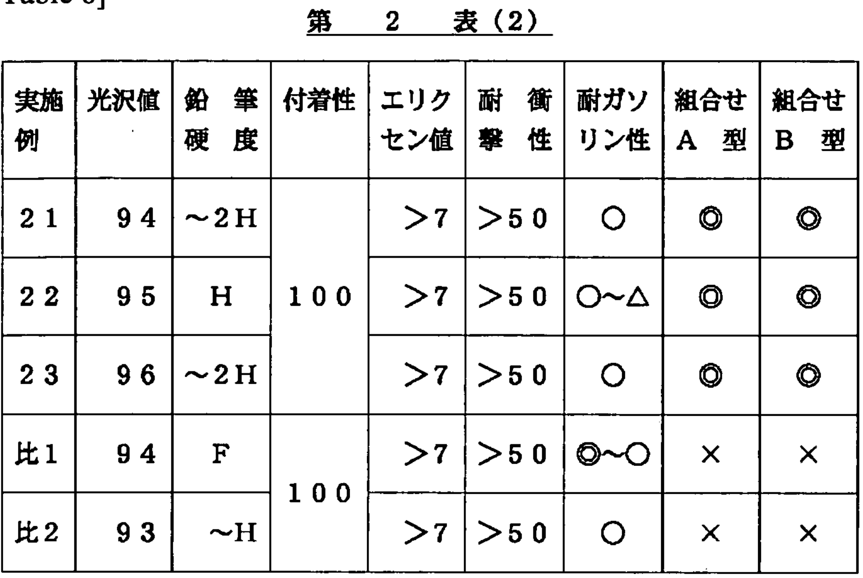
実施例	促進耐候	屋外曝露	指触乾燥	1	3	5	7
12	71	74	5	△	○	◎～○	◎
13	75	79	7	△～×	○～△	◎～○	◎
14	82	88	9	△～×	○～△	◎～○	◎
15	81	86	5	△～×	○	◎～○	◎
16	70	77	14	△～×	○～△	◎～○	◎
17	73	80	6	△	○	◎～○	◎
18	75	84	5	△	○	◎～○	◎
19	76	81	8	△	○	◎～○	◎
20	70	76	9	△～×	○～△	◎～○	◎
比1	76	80	10	△	△～×	○～△	○
比2	74	81	9	△～×	△	○～△	◎～○

[0076]
[Table 7]

第2表（1）

		塗料配合					
実施例	変性共重合体	主剤	酸化チタン	ドライヤー溶液	セルローズ溶液	紫外線吸収剤	ポリイソシアネート
21	A－8	100	27	2			
22	A－8		31	2	N　14		
23	A－8		27	2			0．2
比較例1		市販アクリルウレタン系塗料（A）					
比較例2		市販アクリルウレタン系塗料（B）					

[0077] Footnote [of the <<2nd table]>>
N ...... Brief sketch gloss of "nitro SEROZU for 1 / 4 seconds (1/4"NC)" ... 60-degree mirror reflectivity (%)
an Erichsen value ...... unit: -- mm shock resistance ... a notch, 1/2 inch 500g (load), and concave unit:mm [0078]
[Table 8]



第 2 表（2）

実施例	光沢値	鉛筆硬度	付着性	エリクセン値	耐衝撃性	耐ガソリン性	組合せA型	組合せB型
21	94	～2H	100	>7	>50	○	◎	◎
22	95	H		>7	>50	○～△	◎	◎
23	96	～2H		>7	>50	○	◎	◎
比1	94	F	100	>7	>50	◎～○	×	×
比2	93	～H		>7	>50	○	×	×

[0079] << -- footnote>> "gloss" of the 2nd table, a "pencil degree of hardness", "adhesion", an "Erichsen value", "shock resistance", and "gasoline-proof nature" are named generically, and it considers as "many paint film physical properties." Moreover, respectively a "combination A mold" and a "combination B mold" carry out the designation of the combination of top coat and the primer, double such both-sexes ability, and name it "lifting nature" generically.
"100" ...... They are "100/100" of semantics.
[0080] "-H" in the display of a pencil degree of hardness, "-2H", and "-3H" shall express "F-H", "H-2H", and "2H-3H" one by one, respectively.
[0081]
"Ratio 1" ...... Brief sketch of the example 1 of a comparison "a ratio 2" ... Brief sketch of the example 2 of a comparison [0082]
[Table 9]

第 2 表（3）

実施例	促進耐候	屋外曝露	指触乾燥	1	3	5	7
21	69	74	6	△~×	○~△	◎~○	◎
22	69	71	5	△	○	◎~○	◎
23	74	74	6	△~×	○~△	◎~○	◎
比1	76	80	10	×	△~×	○~△	◎
比2	74	81	9	△~×	△	○~△	◎~○

[0083] <<, respectively footnote>> "a combination A mold" of the 2nd table and a "combination B mold" carry out the designation of the combination of top coat and the primer, double such both-sexes ability, and name it "lifting nature" generically.
[0084] "1" in an upper table, "3", "5", and "7" express "neglect time amount (hrs.)", respectively, and each of these data show "drying."
[0085] examples 24-33 and the examples 3-6 of a comparison -- first "bar knock DN-950" (isocyanate compound by the company same as the above) with "AKURIDIKKU 44-198 [the acrylic polyol by Dainippon Ink & Chemicals, Inc.]" As it becomes the equivalent ratio which becomes OH/NCO=1/1, it colors blue in cyanine blue. ARUPESUTO1109MA" [the aluminum paste by Toyo Aluminium K.K.] is added, it is made 10% of PWC, and a sealer is prepared. And subsequently the blending ratio of coal after carrying out the metallic base coat of this with an air spray on a "BONDE light #144" processing die steel plate, as shown in the 3rd table -- top KURIYA -- preparing -- [-- however, as dilution thinner, a xylene / acetic-acid i-butyl =90 / 10 (weight ratio) were used.] After the air spray's having performed the clear coat and making it set for 1 hour, the forced drying was performed at 60 degrees C for 20 minutes, and the hardening paint film was obtained.
[0086] That is, each example and the example of a comparison of this series are a thing about so-called "two quart and 1 BEKU system." After making it leave it for the appropriate back, and these after [a forced drying] seven days, the performance evaluation was performed about each paint film.
[0087] Although it is a thing although gloss, a degree of hardness, Erichsen, shock resistance, gasoline-proof nature, and weatherability were things as it carried out existing among each trial item, as it carried out existing [of ******** and the weatherability], about ******** and a result appearance, it is based on the point like the following.
[0088] That is, after cutting a grid (i.e., after "********" put in the cross cut), it performs exfoliation on a cellophane tape, checks the adhesion between layers of topcoat and a base coat, is made, and was based on the following evaluation criterion.
O ...... Trouble-less x ... Separate, and it is and is [0089]. On the other hand, the "result appearance" judged the metal unevenness, transverse-plane ZUYA, watermark ZUYA, and the feeling of **** of the painted surface on the total target by viewing, and depended them on the following evaluation criterion.
O ...... [... Defect [0090]] Excellent O ... Fitness ** ... It is usually x. The above result is collectively shown in the 3rd table. In addition, the examples 3, 4, 5, and 6 of a comparison are examples at the time of using the coating for commercial acrylic urethane system automobile repair, respectively.
[0091]
[Table 10]

第3表（1）		トップ・クリヤーの配合割合					
実施例	変性共重合体	主剤	酸化チタン	ドライヤー溶液	セルローズ溶液	紫外線吸収剤	ポリイソシアネート
24	A−3	100		2			
25	A−3					0．2	B　21
26	A−3			1		0．2	B　21
27	A−5			2			
28	A−5			2		0．2	
29	A−5						B　21
30	A−7			2			
31	A−7			2	E　31		
32	A−7				E　31		C　12
33	A−7			1	E　31	0．2	C　12

[0092] Footnote [of the <<3rd table]>>
E ...... Brief sketch B of "EAB-551-0.2" ... "bar knock Brief sketch C of DN-950" ... Brief sketch of "coronate EH" [0093] Gloss ...... 60-degree mirror reflectivity (%)
an Erichsen value ...... unit: -- mm shock resistance ... a notch, 1/2 inch 500g (load), and concave unit:mm [0094]
[Table 11]

第3表（2）	トップ・クリヤーの配合割合
比較例3	市販アクリルウレタン系塗料（C）
比較例4	市販アクリルウレタン系塗料（D）
比較例5	市販アクリルウレタン系塗料（E）
比較例6	市販アクリルウレタン系塗料（F）

[0095]
[Table 12]

第3表（3）	塗膜諸物性					
	光沢	鉛筆硬度	相剥ぎ性	エリクセン値	耐衝撃性	耐ガソリン性
実施例　24	99	〜2H	◎	>7	>50	◎〜○
実施例　25	98	2H		>7	>50	◎
実施例　26	99	2H		>7	>50	◎
実施例　27	96	H		>7	45	○
実施例　28	96	H		>7	50	○
実施例　29	98	〜2H		>7	>50	◎
実施例　30	95	H		6	40	○
実施例　31	92	〜2H		7	40	○
実施例　32	94	2H		>7	45	◎
実施例　33	94	2H		>7	45	◎

[0096]
[Table 13]

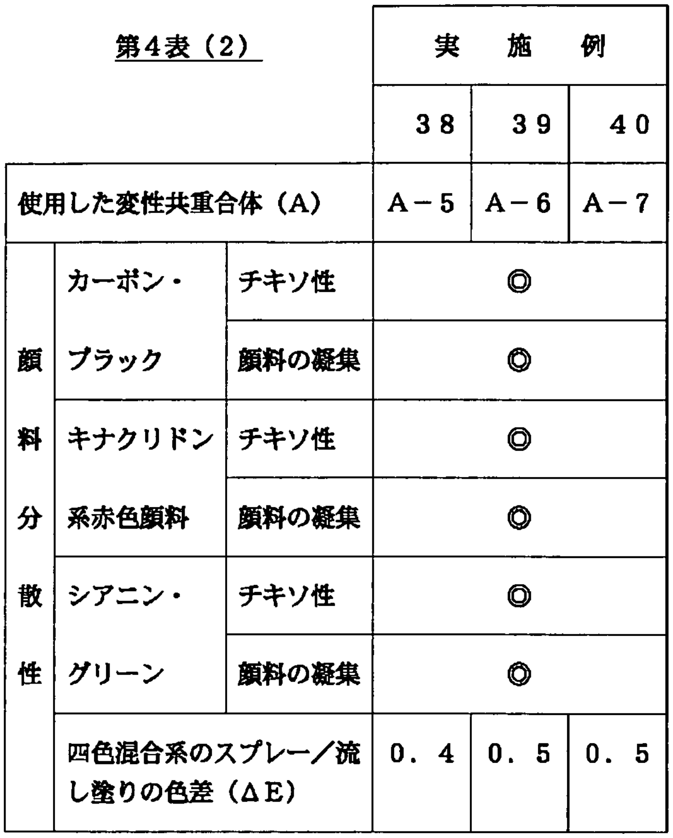
第3表（4）	塗膜諸物性					
	光沢	鉛筆硬度	相剥ぎ性	エリクセン値	耐衝撃性	耐ガソリン性
比較例3	95	H	◎	>7	>50	◎〜○
比較例4	97	F		6	30	○
比較例5	91	H		<1	<10	△
比較例6	90	H		<1	<10	△〜×

[0097] Each example and the example of a comparison of this series are for performing examination about pigment dispersibility. examples 34-40 and the examples 7-10 of a comparison -- First, the

denaturation copolymer (A-1) - (A-11) 100 sections are received so that each enamel base may be set to predetermined PWC like the following. Each pigment is added to balance picking and a pan, and you add the xylene of the 30 sections, and the glass bead of the 200 sections to each **, make it knead in a sand mill for 2 hours, and it prepares. Subsequently a part for solid [of the denaturation copolymer then, used at each milling enamel base] -- receiving -- 4% of 6% naphthenic-acid cobalt / 24% naphthenic-acid lead =50/50 (weight ratio) -- mixture was added and various kinds of coatings were prepared.
[0098] white .... "TIPAQUE CR-93" PWC:35% black .. "Royal spectra mark II" (carbon black by U.S. Colombia carbon company) PWC:30% red .. "the first gene super red BN [the Quinacridone system pigment by Dainippon Ink & Chemicals, Inc.]", and PWC: -- green 10% .. "first gene Green S" (cyanine Green by the company same as the above), and PWC: -- 10% [0099] Subsequently, although pigment dispersibility was examined about each coating, the thixotropy of a coating and the evaluation criterion about the existence of condensation of a pigment are as follows first.
O .... Trouble-less x .. There is thixotropy or condensation and it is poor dispersibility [0100]. It is a rate. next, the color difference (deltaE) of the spray/flow coating of a 4 color-mixing system -- white / black / red/-- green -- =100/5/5/5 (weight ratio) -- Spray painting of the 4 color-mixing system coating which added mixture and was prepared is first carried out to each ** on a tin plate. the enamel varnish of each above-mentioned color -- mixing -- further -- 6% naphthenic-acid cobalt / 24% naphthenic-acid lead =50 / 50 (weight ratio) -- subsequently Although carried out by measuring the color difference (deltaE) about the color card which carries out the set to touch and which carries out after flow coating, the color difference can say small therefore that pigment dispersibility is good, so that this value is small.
[0101] Although the above result is collectively shown in the 4th table, since each example and the example of a comparison were not accepted, the thixotropy at the time of using titanium oxide ("TIPAQUE CR-93") and condensation of a pigment are not shown in this table.
[0102]
[Table 14]

第4表（1）			実施例			
			34	35	36	37
使用した変性共重合体（A）			A－1	A－2	A－3	A－4
顔料分散性	カーボン・ブラック	チキソ性	◎			
		顔料の凝集	◎			
	キナクリドン系赤色顔料	チキソ性	◎			
		顔料の凝集	◎			
	シアニン・グリーン	チキソ性	◎			
		顔料の凝集	◎			
	四色混合系のスプレー／流し塗りの色差（ΔE）		0．3	0．4	0．4	0．3

[0103]
[Table 15]



第4表（2）			実施例		
			38	39	40
使用した変性共重合体（A）			A－5	A－6	A－7
顔料分散性	カーボン・ブラック	チキソ性	◎		
		顔料の凝集	◎		
	キナクリドン系赤色顔料	チキソ性	◎		
		顔料の凝集	◎		
	シアニン・グリーン	チキソ性	◎		
		顔料の凝集	◎		
	四色混合系のスプレー／流し塗りの色差（ΔE）		0．4	0．5	0．5

[0104]
[Table 16]

第4表（3）			比　較　例			
			７	８	９	１０
使用した変性共重合体（A）			Ａ－８	Ａ－９	Ａ－１０	Ａ－１１
顔料分散性	カーボン・ブラック	チキソ性	×			
		顔料の凝集	×			
	キナクリドン系赤色顔料	チキソ性	×			
		顔料の凝集	×			
	シアニン・グリーン	チキソ性	×			
		顔料の凝集	×			
	四色混合系のスプレー／流し塗りの色差（ΔE）		６．３	７．１	８．０	７．５

[0105] Many engine performance of a paint film about solution (A-3) itself of this denaturation vinyl system copolymer was evaluated for this as part of the same series as examples 24-33 and the examples 3-6 of a comparison in order to use only the 100 sections of solution (A-3) itself of the denaturation vinyl system copolymer obtained in the example 3 of example 41 reference as resin for the charges of automobile touch up. That is, use of other components is performed like examples 24-33 and the examples 3-6 of a comparison except having changed entirely, so that it might be lacking, using the 100 sections of this modified resin (A-3). Those results are summarized and are shown in the 5th table.

[0106] The 100 sections of solution (A-3) itself of the denaturation vinyl system copolymer obtained in the example 3 of example 42 reference, From the 27 sections of titanium oxide, this in order to use as this and resin for the charges of automobile touch up as part of the same series as examples 1-23 and the examples 1 and 2 of a comparison Many engine performance of a paint film about the coloring object of this denaturation vinyl system copolymer, i.e., enamel, was evaluated. That is, the 100 sections of this modified resin (A-3) and "TIPAQUE Use of other components is performed like examples 1-23 and the examples 1 and 2 of a comparison except having changed entirely, so that it might be lacking, using the 27 sections of CR-93." Those results are summarized and are shown in the 5th table.

[0107]

[Table 17]

第 5 表（1）

		トップ・クリヤーの配合割合		塗膜諸物性（1－1）		
実施例	変性共重合体	主剤	「タイペーク CR－93」	光沢	鉛筆硬度	相剥ぎ性
41	A－3	100	－	99	H	◎

		塗料配合割合		塗膜諸物性（1－2）		
実施例	変性共重合体	主剤	「タイペーク CR－93」	光沢	鉛筆硬度	付着性能
42	A－3	100	27	93	～2H	100

[0108] Footnote [of the <<5th table]>>
Gloss ...... 60-degree mirror reflectivity (%)
In addition, "-2H" of front Naka means "H-2H." Moreover, "100" of front Naka means "100/100."
[0109]
[Table 18]

第 5 表（2）

	塗膜諸物性（1－3）		
実施例 41	仕上がり外観	促進耐候	屋外曝露

[0110]
[Table 19]

第 5 表（3）

	塗膜諸物性（1－4）								
実施例	A型	B型	促進	屋外	指触	1	3	5	7
42	◎	◎	66	72	8	×	△	○～△	◎～○

[0111] Footnote [of the <<5th table]>>
"A mold" ...... "lifting nature" -- the one format "B mold" in the combination of a finishing and an under coat to show physical properties ... the same as the above -- "promotion" ... "weatherability" -- it is to show physical properties and "accelerated-weathering nature" is meant.
"Outdoors" ...... It "weatherability" Is to show the becoming physical properties, and a "outdoor exposure" is meant.

[0112] "1" of front Naka, "3", "5", and "7" mean "neglect time amount (hrs.)" to show "drying", respectively.

[0113]

[Effect of the Invention] The resin constituent for the charges of automobile touch up of this invention, i.e., a specific drying-oil fatty-acid denaturation vinyl system copolymer, is used as an indispensable base resinous principle. To the pan which changes also including a cellulose derivative and an ultraviolet ray absorbent The resin constituent for the charges of automobile touch up which changes also including a dryer and/or the poly isocyanate is divided, is excellent in gloss, drying, a feeling of ****, etc., and, moreover, is a thing [say / that it is hard to invade a ground coat or an established paint film] which has very high practicality.

[Translation done.]

* NOTICES *

JPO and NCIPI are not responsible for any
damages caused by the use of this translation.

1.This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2.**** shows the word which can not be translated.
3.In the drawings, any words are not translated.

CLAIMS

[Claim(s)]
[Claim 1] 5 - 25% of the weight of an epoxy group content vinyl monomer, and 1 - 60% of the weight of an aromatic series system vinyl monomer Choose and 5 - 93.9% of the weight of other vinyl monomers in which 0.1 - 10 % of the weight and these of the alkyd resin which has the unsaturated bond which can be copolymerized, and copolymerization are possible are made to copolymerize so that the sum total may become 100 % of the weight. Subsequently As opposed to the 100 weight sections of the epoxy group content vinyl copolymer obtained in this way The iodine number 100-200 60 - 100% of the weight of the drying-oil fatty-acid denaturation vinyl copolymer (A) which carries out the addition reaction of the becoming drying-oil fatty acid at a rate used as 5 - 60 weight section, and is obtained Further to the mixture which consists of a cellulose derivative (B) of 40 or less % of the weight of optimum dose [whether the ultraviolet ray absorbent (C) of 10 or less % of the weight of optimum dose is made to blend, and] Or the resin constituent for the charges of automobile touch up further characterized by making a dryer (D) and/or the poly isocyanate (E) blend.

[Translation done.]

(19)日本国特許庁（ＪＰ）　(12)**公開特許公報**（Ａ）　(11)特許出願公開番号

特開平6－49368

(43)公開日　平成6年(1994)2月22日

(51)Int.Cl.^{5}	識別記号	庁内整理番号	ＦＩ	技術表示箇所
ＣＯ８Ｌ 101/02		7242－4Ｊ		
ＣＯ９Ｄ 125/08	ＰＦＢ	9166－4Ｊ		
133/00	ＰＧＥ	7921－4Ｊ		
163/00	ＰＪＭ	8830－4Ｊ		
175/04	ＰＨＲ	8620－4Ｊ		

審査請求　未請求　発明の数1（全 22 頁）　最終頁に続く

(21)出願番号　特願平5－8346
(62)分割の表示　特願昭58－140130の分割
(22)出願日　昭和58年(1983)7月30日

(71)出願人　000002886
大日本インキ化学工業株式会社
東京都板橋区坂下3丁目35番58号
(72)発明者　熊田　肇
大阪府岸和田市戎町7－25
(72)発明者　丸山　一芳
大阪府泉南郡熊取町大字五門312－124
(72)発明者　徳永　幸次
大阪府岸和田市東ケ丘808－439
(72)発明者　村上　陽一
大阪府泉南郡熊取町大久保920－110
(72)発明者　横山　幸夫
大阪府大阪市東住吉区湯里2－3－6
(74)代理人　弁理士　高橋　勝利

(54)【発明の名称】　自動車補修塗料用樹脂組成物

(57)【要約】

【目的】　光沢、乾燥性ならびに肉持感に優れるし、加えて、下地塗膜ないしは既設塗膜を侵しにくいという、極めて実用性の高い、自動車補修塗料用樹脂組成物を提供すること。

【構成】　特定の乾性油脂肪酸変性ビニル系共重合体を必須のベース樹脂成分とし、セルローズ誘導体および紫外線吸収剤をも、さらには、ドライヤーおよび／またはポリイソシアネートをも含有せしめることから成る、自動車補修塗料用樹脂組成物。

【特許請求の範囲】

【請求項１】　エポキシ基含有ビニルモノマーの５～２５重量％、芳香族系ビニルモノマーの１～６０重量％、共重合可能なる不飽和結合を有するアルキド樹脂の０．１～１０重量％、およびこれらと共重合可能なる他のビニルモノマーの５～９３．９重量％を、合計が１００重量％となるように選んで共重合せしめ、次いで、かくして得られるエポキシ基含有ビニル共重合体の１００重量部に対し、ヨウ素価が１００～２００なる乾性油脂肪酸を、５～６０重量部となる割合で付加反応せしめて得られる、乾性油脂肪酸変性ビニル共重合体（Ａ）の６０～１００重量％と、４０重量％以下の適量のセルローズ誘導体（Ｂ）とからなる混合物に対して、さらに、１０重量％以下の適量の紫外線吸収剤（Ｃ）を配合せしめるか、あるいは、さらに、ドライヤー（Ｄ）および／またはポリイソシアネート（Ｅ）をも配合せしめることを特徴とする、自動車補修塗料用樹脂組成物。

【発明の詳細な説明】

【０００１】

【産業上の利用分野】本発明は、新規にして有用なる自動車補修塗料用樹脂組成物に関する。更に詳細には、本発明は、特定の乾性油脂肪酸変性ビニル共重合体を必須の成分とし、セルローズ誘導体および／または紫外線吸収剤を、さらには、ドライヤーおよび／またはポリイソシアネートをも含んで成る、とりわけ、光沢、乾燥性ならびに肉持感などに優れ、しかも、下地塗膜ないしは既設塗膜を侵しにくいという、極めて実用性の高い自動車補修塗料用樹脂組成物に関する。

【０００２】

【従来の技術】現在の処、自動車補修用の塗料としては、架橋に与からないラッカー系のものと、架橋に与かるウレタン系のものとがあり、そのうち、ウレタン系のものは硬化性であって、塗膜性能がすぐれている処から、上塗り用と下塗り用とを問わず、需要が増大してきている。

【０００３】ところが、このウレタン系のものは塗膜性能の良さとは逆に、概して速乾性であるとは言えなく、その上、使用されている溶剤の如何によっては、既に塗装されている旧塗膜（既設塗膜）や、上塗りと下塗りとが、或る組み合わせで使用されたときに、ラッカー系のプライマーサーフェーサーを侵してチヂミやリフティングを起こすことがあり、旧塗膜がどのようなものであるかを見分けることが、自動車補修塗装を行なうにさいして、この補修塗装を失敗させないための重要なノウハウとなっている。

【０００４】したがって、旧塗膜におけるチヂミやリフティングを起こしにくい自動車補修塗装用塗料の出現が当業界における切なる要望にまでなっている。ところで、ラッカー系のものは古くから自動車補修用塗料として使用されていて、速乾性で使い易いという反面、塗膜性能、光沢または外観がウレタン系のものに比して劣るし、架橋に与からないために塗膜性能が、同様にウレタン系のものに比して数段劣っている。

【０００５】したがって、こうしたラッカー系とウレタン系との双方の欠陥を補うことのできるような塗料系の出現が望まれている。これとは別に、エポキシ基含有アクリル共重合体に乾性油脂肪酸を付加させて空気硬化性の樹脂を得るという方法は既に英国特許第７６７４７６号明細書に開示されており、またこのような方法によって得られた樹脂が顔料に対する湿潤不足によって光沢不足となっている欠点を解消すべく提案されたのが特開昭５３－５１２３２号および５３－９９２３１号公報に記載されているような改良方法であると言えよう。

【０００６】しかしながら、上記の如き各改良方法はいずれも、乾性油脂肪酸をアクリル樹脂中のグリシジル基に付加せしめたのちに、さらに無水テトラヒドロフタル酸の如き無水ジカルボン酸でエステル化せしめるという方法である処から、（１）アクリル共重合体の製造と、（２）該共重合体への乾性油脂肪酸の付加による変性と、さらに（３）該脂肪酸変性共重合体と無水ジカルボン酸とのエステル化との三段階からなる総反応時間の伸長化と、反応コントロールの複雑化とを招来し、生産上のコストアップ化となるものであるために、好ましい方法であるとは言えない。

【０００７】

【発明が解決しようとする課題】しかるに、本発明者らは上述した如き実状に鑑み、より簡便な方法によって、顔料に対する湿潤性が良好であって、しかも、光沢にすぐれた乾性油脂肪酸変性ビニル共重合体を得るべく、加えて、該変性共重合体を使用して、速乾性で光沢にも肉持感にもすぐれ、しかも、下地塗膜あるいは旧塗膜を侵しにくいという、極めて実用性の高い自動車補修塗料用の樹脂組成物を得るべく、鋭意、検討した結果、本発明を完成させるに到った。

【０００８】

【課題を解決するための手段】すなわち、本発明は、基本的には、エポキシ基含有ビニルモノマーの５～２５重量％、芳香族系ビニルモノマーの１～６０重量％、共重合可能なる不飽和結合を有するアルキド樹脂の０．１～１０重量％、およびこれらと共重合可能なるビニルモノマーの５～９３．９重量％を、合計が１００重量％となるように選んで共重合せしめ、次いで、かくして得られるエポキシ基含有ビニル共重合体の１００重量部に対して、ヨウ素価が１００～２００なる乾性油脂肪酸を、５～６０重量部となる割合で付加反応せしめて得られる、乾性油脂肪酸変性ビニル共重合体（Ａ）の６０～１００重量％と、４０重量％以下の適量のセルローズ誘導体（Ｂ）とからなる混合物に対して、さらに、該混合物の重量を基準として、１０重量％以下の適量の紫外線吸収剤（Ｃ）を配合して成るか、あるいは、さらに、ドライ

ヤー（Ｄ）および／またはポリイソシアネート（Ｅ）をも配合して成る、自動車補修塗料用樹脂組成物を提供しようとするものである。

【０００９】ここにおいて、前記したヨウ素価が１００～２００なる乾性油脂肪酸として代表的なものには、棉実油、大豆油、米糠油、脱水ひまし油、あまに油、トール油または支那桐油などの天然油脂の脂肪酸や、「ハイジエン」、「ハイジエンＨ」、「ハイジエンＳ」、「ＳＫ共役脂肪酸＃２０」〔以上、綜研化学（株）製品〕または「パモリーン（ＰＡＭＯＬＹＮ）２００、３００」（米国ハーキュレス社製品）の如き合成乾性油脂肪酸などであるが、これらは単独であるいは任意の割合で混合させて用いることができ、また、かかる脂肪酸系のヨウ素価を調整するために、場合によっては、やし油脂肪酸、ひまし油脂肪酸、オクチル酸、ラウリン酸、「バーサティック酸」（オランダ国シエル社製の合成乾性油脂肪酸）、ステアリン酸またはヒドロキシステアリン酸などのヨウ素価が１００未満の脂肪酸や飽和脂肪酸を、得られる変性ビニル共重合体（Ａ）の空気乾燥性を損わない範囲内の量でならば、前掲した如き乾性油脂肪酸と混合して使用することもできるのは勿論である。

【００１０】前掲の如き乾性油脂肪酸の使用量としては、前記エポキシ基含有ビニル共重合体の１００重量部に対して5～６０重量部、好ましくは、１０～５０重量部となる割合が適当である。この使用量が5重量部未満の場合には、目的変性共重合体（Ａ）が空気硬化性に乏しいものとなり、塗膜も充分な三次元構造のものが得られなくなるために物性や耐溶剤性が劣化することになるし、一方、６０重量部を超える場合には、黄変し易くなったり、耐候性も低下するようになる上に、得られる塗膜の架橋が進み過ぎる結果、可撓性が損なわれ、脆い塗膜となり、いずれも実用に供し得ない。

【００１１】次に、前記したエポキシ基含有ビニル共重合体について述べることにすると、まずエポキシ基含有ビニルモノマーとして代表的なものには、グリシジル（メタ）アクリレート、β－メチルグリシジル（メタ）アクリレートもしくは（メタ）アリルグリシジルエーテルをはじめ、（メタ）アクリル酸、フマル酸、マレイン酸もしくはイタコン酸の如き不飽和モノ－ないしはジカルボン酸、またはかかる不飽和ジカルボン酸と一価アルコールとのモノエステル類などのα，β－エチレン性不飽和カルボン酸類や、「ＨＯＡ－ＭＰ」もしくは「ＨＯＡ－ＨＳ」〔以上、大阪有機化学（株）製のカルボキシル基含有アクリルモノマー〕などのカルボキシル基含有化合物、あるいはモノ－２－（メタ）アクリロイルオキシエチルフタレートや、２－ヒドロキシエチル（メタ）アクリレート、２－ヒドロキシプロピル（メタ）アクリレートもしくはジ－２－ヒドロキシエチルフマレートなどの水酸基含有ビニルモノマーとマレイン酸、フタル酸、テトラヒドロフタル酸、ヘキサヒドロフタル酸、ベンゼントリカルボン酸、「ハイミック酸」〔日立化成工業（株）製品〕、トデシニルこはく酸、こはく酸またはテトラクロルフタル酸などのポリカルボン酸（無水物）との等モル付加反応によって得られる付加物などの如き各種の不飽和カルボン酸に、「エピクロルヒドリン２００、４００、４４１、８５０もしくは１０５０」〔大日本インク化学工業（株）製のエポキシ樹脂〕、「エピコート８２８、１００１もしくは１００４」（シエル社製のエポキシ樹脂）、「アラルダイト６０７１もしくは６０８４」（スイス国チバ・ガイギー社製のエポキシ樹脂）、「チッソノックス２２１」〔チッソ（株）製のエポキシ化合物〕または「デナコールＥＸ－８１０」〔長瀬産業（株）製のエポキシ化合物〕の如き、一分子中に少なくとも２個のエポキシ基を有する各種のポリエポキシ化合物を、等モル比で付加反応せしめて得られるエポキシ基含有重合性化合物などがあって、これらは単独でまたは2種以上を混合して用いることができるが、反応性、反応行程数、最終生成物の粘度または価格などを考慮すれば、グリシジル（メタ）アクリレートやβ－メチルグリシジル（メタ）アクリレートなどの比較的分子量の低いタイプのモノマーが最も使い易い。

【００１２】当該エポキシ基含有ビニルモノマーは5～２５重量%なる範囲で用いられるが、当該モノマーの中のエポキシ基は前掲した如き乾性油脂肪酸との反応に与かるものである処から、当該モノマーの使用量は主としてこの乾性油脂肪酸の使用量に依存して決定されるべきことは言うまでもなく、通常、この乾性油脂肪酸カルボキシル基の1当量当り１．０～１．２５当量となる範囲のエポキシ基となる割合で使用されるのが、反応速度の点と、残存カルボキシル基が塗膜に及ぼす悪影響を予防しうる点とから好ましい。

【００１３】また、前記した共重合可能な不飽和結合を有するアルキド樹脂は、酸化チタン、弁柄の如き吸油量の小さい顔料は言うに及ばず、とくにキナクリドン系、フタロシアニン系、アゾ系などの如き有機顔料やカーボン・ブラックの如き分散性のよくない、吸油量の比較的大きい顔料の分散性を改善したい場合に使用されるものであって、その意味において、当該アルキド樹脂は塗膜性能それ自体には余り関与しないものと言える。

【００１４】当該アルキド樹脂としては、油または脂肪酸で変性されたもの、あるいはこれらによって変性されていない、いわゆるオイルフリー・アルキド樹脂のいずれも用いられるが、本発明においては、これら各アルキド樹脂のうち、特に各ビニルモノマーと共重合性のある不飽和結合を有するタイプのものが、本発明においては適している。

【００１５】当該アルキド樹脂としては、オクチル酸、ラウリン酸、ステアリン酸もしくは「バーサティック酸」の如き飽和脂肪酸；オレイン酸、リノール酸、リノレイン酸、エレオステアリン酸もしくはリシノール酸の

如き不飽和脂肪酸；「パモリーン２００、３００」、支那桐油（脂肪酸）、あまに油（脂肪酸）、脱水ひまし油（脂肪酸）、トール油（脂肪酸）、棉実油（脂肪酸）、大豆油（脂肪酸）、オリーブ油（脂肪酸）、サフラワー油（脂肪酸）、ひまし油（脂肪酸）もしくは米糖油（脂肪酸）の如き（半）乾性油（脂肪酸）または水添やし油（脂肪酸）、やし油（脂肪酸）もしくはパーム油（脂肪酸）の如き不乾性油（脂肪酸）などの油または脂肪酸の１種あるいは２種以上の混合物を使用し、あるいは使用せずに、エチレングリコール、プロピレングリコール、グリセリン、トリメチロールエタン、トリメチロールプロパン、ネオペンチルグリコール、１，６−ヘキサンジオール、１，２，６−ヘキサントリオール、ペンタエリスリトールもしくはソルビトールの如き多価アルコール類の１種あるいは２種以上と、安息香酸、ｐ−ｔ−ブチル安息香酸、（無水）フタル酸、ヘキサヒドロ（無水）フタル酸、テトラヒドロ（無水）フタル酸、フタル酸、テトラクロロ（無水）フタル酸、ヘキサクロロ（無水）フタル酸、テトラブロモ（無水）フタル酸、トリメリット酸、「ハイミック酸」、（無水）こはく酸、（無水）マレイン酸、（無水）イタコン酸、フマル酸、アジピン酸、セバチン酸またはしゅう酸などのカルボン酸の１種または２種以上とを常法により、さらに必要に応じて、「カーデュラＥ」（シエル社製品）などの脂肪酸のグリシジルエステルのようなモノエポキシ化合物、「エピクロン２００、４００」、「エピコート８２８、１００１」のようなポリエポキシ化合物、あるいはトリレンジイソシアネート、ヘキサメチレンジイソシアネート、イソホロンジイソシアネートもしくは４，４′−メチレンビス（シクロヘキシルイソシアネート）などのジイソシアネート類、これらの各ジイソシアネート類と上記多価アルコール類や水との付加反応により得られるポリイソシアネート類、またはジイソシアネート類同士の（共）重合により得られるイソシアヌル環を有するポリイソシアネート類の１種もしくは２種以上で、前記した多価アルコール類やカルボン酸の一部を置き換えて、常法により反応させて得られるものが適当である。

【００１６】このさい、当該アルキド樹脂として共重合性の不飽和結合を有しない、または少ない飽和脂肪酸ないしは不乾性油（脂肪酸）変性タイプとか、あるいは油または脂肪酸で変性されていないオイルフリー・アルキド樹脂なるタイプのものについては、他の各ビニルモノマーのグラフト点となるべき共重合性不飽和結合を、（無水）マレイン酸やフマル酸などの不飽和カルボン酸を用いて当該アルキド樹脂中に導入せしめることが必要であることは言うまでもない。

【００１７】そして、このようにして得られる当該アルキド樹脂の使用量としては、１０重量％を超えないような範囲内であれば、それこそ、０．１重量％という微量を下限として、いずれの量であってもよく、好ましくは、１〜５重量％なる範囲内であるが、とにかく、１０重量％を超えて余りに多量に用いるときは、耐溶剤性ならびに耐汚染性などが劣るようになってくる。しかも、重合時において、当該アルキド樹脂中のカルボキシル基と、前記エポキシ基含有ビニルモノマー中のエポキシ基とが反応してゲル化し易くなるなどの欠点が出てくるので好ましくないし、一方、０．１重量％未満の場合ともなると、とかく、前述したように、吸油量の比較的大きい顔料の分散性を改善するという、つまり、顔料分散性の改善の効果が期待できなくなる。

【００１８】したがって、当該アルキド樹脂の使用量としては、上述した如き範囲内で、これらの基同士の反応によってゲル化が起こらないように、通常は、０．１〜１０重量％なる範囲内を、好ましくは、１〜５重量％なる範囲内を適切なものとし、かかる範囲内で、酸化、油長、共重合性不飽和結合の量ならびに当該アルキド樹脂の分子量や、得られる変性共重合体（Ａ）の分子量などを考慮して決定するのがよい。

【００１９】次に、前記した芳香族系ビニルモノマーとして代表的なものには、スチレン、α−メチルスチレン、ｐ−ｔ−ブチルスチレンまたはビニルトルエンなどがあるが、就中、スチレンが価格の点で最も好ましい。そして、当該芳香族系ビニルモノマーの使用量としては６０重量％を超えて多量に用いられるときは、得られる塗膜の耐候性が劣って屋外用の塗料用樹脂として不向きなものとなるから、使用する場合には６０重量％以内で、好ましくは、１〜６０重量％なる範囲内で光沢、肉持感ならびに耐候性などの如き各要求性能に応じて、適宜、決定されるべきである。光沢、肉持感、レベリング性ならびに耐候性などのバランスからは、１０〜５０重量％なる範囲内が好ましい。

【００２０】さらに、以上に掲げられたエポキシ基含有ビニルモノマー、芳香族系ビニルモノマーおよび共重合可能な不飽和結合を有するアルキド樹脂と共重合可能な他のビニルモノマーの代表的なものを挙げれば、メチル（メタ）アクリレート、エチル（メタ）アクリレート、ｎ−プロピル（メタ）アクリレート、ｉ−プロピル（メタ）アクリレート、ｎ−ブチル（メタ）アクリレート、ｉ−ブチル（メタ）アクリレート、ｔ−ブチル（メタ）アクリレート、２−エチルヘキシル（メタ）アクリレート、ラウリル（メタ）アクリレート、シクロヘキシル（メタ）アクリレート、ベンジル（メタ）アクリレート、ジブロモプロピル（メタ）アクリレート、トリブロモフェニル（メタ）アクリレートまたはアルコキシアルキル（メタ）アクリレートの如き各種の（メタ）アクリレート類；マレイン酸、フマル酸もしくはイタコン酸の如き不飽和ジカルボン酸と１価アルコールとのジエステル類；酢酸ビニル、安息香酸ビニルまたは「ベオバ」（シエル社製のビニルエステル）の如きビニルエステル類；「ビスコートＢＦ、ＢＦＭ、３Ｆもしくは３ＦＭ」

〔大阪有機化学（株）製の含フッ素系アクリルモノマー〕、パーフルオロシクロヘキシル（メタ）アクリレート、ジパーフルオロシクロヘキシルフマレートまたはＮ－ｉ－プロピルパーフルオロオクタンスルホンアミドエチル（メタ）アクリレートの如き（パー）フルオロアルキル基含有のビニルエステル類、ビニルエーテル類、（メタ）アクリレート類もしくは不飽和カルボン酸エステル類などの含フッ素化合物；あるいは（メタ）アクリロニトリル、塩化ビニル、塩化ビニリデン、フッ化ビニルもしくはフッ化ビニリデンなどのオレフィン類である。

【００２１】また、水酸基含有ビニルモノマーとして代表的なものには２－ヒドロキシエチル（メタ）アクリレート、２－ヒドロキシプロピル（メタ）アクリレート、３－ヒドロキシプロピル（メタ）アクリレート、２－ヒドロキシブチル（メタ）アクリレート、３－ヒドロキシブチル（メタ）アクリレート、４－ヒドロキシブチル（メタ）アクリレート、３－クロロ－２－ヒドロキシプロピル（メタ）アクリレート、ジ－２－ヒドロキシエチルフマレート、モノ－２－ヒドロキシエチル－モノブチルフマレートまたはポリエチレングリコールモノ（メタ）アクリレートの如きα，β－エチレン性不飽和カルボン酸のヒドロキシアルキルエステル類；（メタ）アクリル酸、クロトン酸、マレイン酸、フマル酸、イタコン酸もしくはシトラコン酸の如き不飽和モノマーないしはジカルボン酸をはじめ、これらのジカルボン酸と１価アルコールとのモノエステル類などのα，β－エチレン性不飽和カルボン酸；上記α，β－不飽和カルボン酸ヒドロアルキルエステル類と前記した如き各種のポリカルボン酸（無水物）との付加物と、「カーデュラＥ」、やし油脂肪酸グリシジルエステルもしくはオクチル酸グリシジルエステルの如き１価カルボン酸のモノグリシジルエステル類またはブチルグリシジルエーテル、エチレンオキシドもしくはプロピレンオキシドの如きモノエポキシ化合物と付加物；またはＮ－メチロール化アクリルアミドの如きメチロール基含有化合物あるいはヒドロキシエチルビニルエーテルなども使用できるが、かかる水酸基含有ビニルモノマーの如き官能基を含んだモノマー類にあっては、ゲル化に至らぬように使用量を決定する必要があるのは無論であり、当該水酸基含有ビニルモノマー中の水酸基と前記（β－メチル）グリシジル（メタ）アクリレート中の（β－メチル）グリシジル基との反応によるゲル化が起こらぬようにその量を決定すべきである。

【００２２】次に、前記したセルローズ誘導体（Ｂ）としては、通常、塗料用として用いられるものであればいずれも使用できるが、そのうちでも特に代表的なものを挙げればニトロセルローズ、セルローズアセテート、セルローズアセテートプロピオネート、セルローズアセテートブチレート、メチルセルローズ、エチルセルローズまたはベンジルセルローズなどである。

【００２３】当該セルローズ誘導体は乾燥性、耐ガソリン性および付着性などをさらにレベルアップさせる必要のある場合に用いればよいが、そのさいの使用量としては４０重量％以下、好ましくは、３０重量％以下が適当であり、所望によりジブチルフタレートまたはジオクチルフタレートなどの如き公知慣用の可塑剤を併用することを何ら妨げるものではない。この使用量が４０重量％を超える場合には、耐汚染性、耐水性ならびに耐湿性などが目立って低下するようになるので好ましくない。

【００２４】また、前記した紫外線吸収剤（Ｃ）は本発明組成物の耐久性をさらに一層レベルアップさせる必要のある場合に用いられる成分であり、その都度、添加混合せしめればよいが、その場合には前記変性共重合体（Ａ）とセルローズ誘導体（Ｂ）との総重量を基準として０～１０％なる範囲で用いればよい。その使用量が１０％を超えて多く用いれば効果は大きい反面、耐水性が低下したり、コスト面でも不利になってくることが多い。

【００２５】当該紫外線吸収剤（Ｃ）の代表的なものを示せば、ベンゾフェノン、２，４－ジヒドロベンゾフェノン、２，２′，４，４′－テトラヒドロキシベンゾフェノン、２－ヒドロキシ－４－メトキシベンゾフェノン、２，２′－ジヒドロキシ－４，４′－ジメトキシベンゾフェノン、２，２′－ジヒドロキシベンゾフェノン、２－ヒドロキシ－４－オクトキシベンゾフェノン、２－ヒドロキシ－４－ドデシロキシベンゾフェノン、２－ヒドロキシ－４－メトキシ－５－スルホベンゾフェノン、５－クロロ－２－ヒドロキシベンゾフェノン、２，２′－ジヒドロキシ－４，４′－ジメトキシ－５－スルホベンゾフェノン、２－ヒドロキシ－４－メトキシ－２′－カルボキシベンゾフェノン、２－ヒドロキシ－４－（２－ヒドロキシ－３－メチル－アクリロキシイソプロポキシベンゾフェノン；２－（２′－ヒドロキシ－５′－メチル－フェニル）－ベンゾトリアゾール、２－（２－ヒドロキシ－３，５－ジ－ｔ－アミル－フェニル）－２Ｈ－ベンゾトリアゾール、２－（２′－ヒドロキシ－３′，５′－ジ－ｔ－アミル－フェニル）ベンゾトリアゾール、２－（２′－ヒドロキシ－３′，５′－ジ－ｔ－ブチル－５′－メチル－フェニル）ベンゾトリアゾール、２－（２′－ヒドロキシ－３′，５′－ジ－ｔ－ブチル－フェニル）－５－クロロ－ベンゾトリアゾール、２－（２′－ヒドロキシ－３′，５′－ジ－ｔ－イソアミル－フェニル）ベンゾトリアゾール、（２－ヒドロキシ－５－ｔ－ブチルフェニル）ベンゾトリアゾール；フェニルサリシレート、４－ｔ－ブチル－フェニルサリシレート、ｐ－オクチル－フェニルサリシレート；エチル－２－シアノ－３，３′－ジフェニル－アクリレート、２－エチルヘキシル－２－シアノ－３，３′－ジフェニル－アクリレート；ヒドロキシ－５－メトキシ－

アセトフェノン、２−ヒドロキシ−ナフトフェノン；２−エトキシエチル−ｐ−メトキシシンナメート；ニッケル−ビスオクチルフェニルスルファイド；４−ベンゾイルオキシ−２，２，６，６−テトラメチルピペリジン、ビス−（２，２，６，６−テトラメチル−４−ピペリジル）セバケートまたは「チヌビン２９２」（チバ・ガイギー社製品）などであり、これらは単独の使用でも２種以上の併用でもよい。

【００２６】さらに、有効性を増すために、あるいは「スミライザーＢＨＴ」〔住友化学工業（株）製品〕、「シーノックスＢＣＳ」〔白石カルシウム（株）製品〕、「イルガノックス１０１０もしくは１０７６」（チバ・ガイギー社製品）、「ノクライザーＴＮＰ」〔大内新興（株）製品〕または「アンチオキシダントＫＢ」（西ドイツ国バイエル社製品）などの如き、周知慣用の酸化防止剤を併用することもできる。

【００２７】次に、前記したドライヤー（Ｄ）としては、通常、塗料用として慣用されているものであればいずれでもよいが、そのうちでも特に代表的なものとしてはコバルト、バナジウム、マンガン、セリウム、鉛、鉄、カルシウム、亜鉛、ジルコニウム、セリウム、ニッケルもしくは錫などのナフテン酸塩、オクチル酸塩または樹脂酸塩などであるが、その使用量としては慣用量の中から、このドライヤーの種類、各成分の組み合わせあるいは要求性能などに応じて適宜決定すればよい。

【００２８】そのさいに、ベンゾイルパーオキシド、メチルエチルケトンパーオキシドもしくはｔ−ブチルパーベンゾエートなどの有機過酸化物を少量併用して当該ドライヤーの使用効果を高めることもできる。また、顔料分散剤またはレベリング剤などの公知慣用の塗料用添加剤を併用することもできる。

【００２９】さらに、前記したポリイソシアネート（Ｅ）として代表的なものには、トリレンジイソシアネート、キシリレンジイソシアネートもしくはジフェニルメタンジイソシアネートの如き芳香族ジイソシアネート；テトラメチレンジイソシアネート、ヘキサメチレンジイソシアネートもしくはトリメチルヘキサメチレンジイソシアネートの如き脂肪族ジイソシアネート；またはイソホロンジイソシアネート、メチルシクロヘキサン−２，４−（ないしは２，６−）ジイソシアネート、４，４′−メチレンビス（シクロヘキシルイソシアネート）もしくは１，３−ジ（イソシアネートメチル）シクロヘキサンの如き脂環式ジイソシアネートなどの如きジイソシアネート類、あるいはこれらの各ジイソシアネート類と前記多価アルコール類、イソシアネート基と反応する官能基を有する低分子量のポリエステル系樹脂（油変性タイプのものも含む。）、アクリル系共重合体（スチレンをコモノマー成分とするものも含む。）または水などとの付加物、さらにはビュレット体あるいは上記した各ジイソシアネート同士の（共）重合体（オリゴマーも含む。）などがある。

【００３０】ところで、当該ポリイソシアネートを使用するに当っては、紫外線により黄変したり、クラックを生じたりする芳香族ジイソシアネートやそれらの誘導体の使用は上塗り用としては不適当で、専ら、耐候性の余り必要としないプライマーサーフェーサーやシャーシーブラック、あるいは耐チッピング塗料などの如き下塗り塗料に適している。したがって、こうした場合には、上塗り用としては耐候性の良い脂肪族ジイソシアネートや脂環式ジイソシアネート、あいはそれらの各種誘導体などを用いればよい。当該ポリイソシアネートの使用量としては、ＯＨ／ＮＣＯ＝１／０．１〜１／１．２なる当量比が適当である。

【００３１】本発明組成物を得るに当っては、まず、前記エポキシ基含有ビニル共重合体を、通常、溶液重合で調製したのち、次いでこの共重合体に、前記した乾性油脂肪酸を付加せしめて目的とする脂肪酸変性ビニル共重合体（Ａ）を得るものではあるが、この第一段目の反応とも言うべき共重合反応においては、エポキシ基含有ビニル共重合体のポリマー転化率が、通常においては、９５％以上確保されたのちであれば、もはや該共重合反応の完結を待たずとも、乾性油脂肪酸を加えて、第二段目の反応とも言うべき付加反応を進めることができるので有利である。

【００３２】また、反応温度も格別制限を受けるものではなく、共重合反応時には前記した如き各成分化合物の重合に適した温度、つまり通常採用されている５０〜１４０℃なる範囲内の温度であればよく、他方、付加反応時には前記した如き各反応成分の付加に適した温度、つまり、１１０〜１８０℃なる範囲の温度であればよく、とくに付加反応時においては、この反応を促進すべく高温となすこともできるので、これまた有利である。

【００３３】さらに、付加反応を促進さすためにエポキシ基の開環触媒を用いてもよく、その場合には公知慣用の触媒がいずれも使用できるが、そのうちでも特に代表的なものにはトリエチルアミン、ジエチレントリアミンもしくはイミダゾールの如き３級アミン類、BF_3 錯体または燐酸もしくは硫酸の如き酸類などである。また、重合を行なうに当って用いられる重合開始剤としては公知慣用のものであればいずれでも使用できるが、そのうちでも特に代表的なものを例示すれば、アゾビスイソブチロニトリル、ベンゾイルパーオキシド、ｔ−ブチルパーベンゾエート、ｔ−ブチルパーオクテート、ジ−ｔ−ブチルパーオキシドなどである。

【００３４】溶剤も公知慣用のものが使用できるが、そのうちでも特に代表的なものを挙げればトルエンもしくはキシレンの如き芳香族系、酢酸エチル、酢酸ブチルもしくはセロソルブアセテートの如きエステル系、メタノールもしくはブタノールの如きアルコール系、またはメチルエチルケトンもしくはメチルイソブチルケトンの如

きケトン系などであり、さらにはヘキサン、ヘプタン、シクロヘキサン、メチルシクロヘキサン、石油ナフサまたはミネラルスピリットの如き脂肪族ないしは脂環式系の溶剤も使用可能であり、とくに、脂肪族系や脂環式系溶剤は旧塗膜を侵しにくい塗料を得るためには欠くべからざるものである。

【００３５】かかる溶剤の種類、組み合わせ、そして使用量としては、前記乾性油脂肪酸の使用量や、エポキシ基含有ビニル共重合体中のビニル部分の使用量などを考慮の上で、適宜、決定することができる。このようにして得られる乾性油脂肪酸変性ビニル共重合体は、アルキド樹脂をグラフトさせた乾性油脂肪酸変性ビニル共重合体という形をとっている処から、アルキド樹脂の良好な顔料への湿潤性によってすぐれた光沢がもたらされるし、かかる特長的な構造の故に、ドライヤーを配合することで空気硬化も可能であるといった利点を有するものである。

【００３６】また、本発明においては、エポキシ基含有ビニル共重合体の調製中、つまりラジカル重合中にアルキド樹脂が単にラジカル重合だけではなく、前記特定量の範囲内でのアルキド樹脂中のカルボキシル基が前記エポキシ基含有ビニルモノマー中のエポキシ基との付加反応も進行する結果、得られる変性共重合体（Ａ）はその分子量分布も広いものである処から、顔料分散性にもすぐれていると共に、肉持感と下地素地との密着性にもすぐれるという特長を有するものが得られるといった利点もある。

【００３７】本発明組成物は前述した如き当業界における種々の要望に合致し適合するものである。すなわち、本発明の自動車補修塗料用樹脂組成物は、第三のタイプの自動車補修塗料と言ってよく、変性共重合体（Ａ）中に含有される乾性油脂肪酸残基に基く酸化重合による架橋反応あるいは変性共重合体（Ａ）中に若干存在している水酸基と、それに対して配合されるポリイソシアネート（Ｅ）との架橋反応、さらには、これら両者の架橋反応なる三つのタイプの架橋反応が、１種類の変性ビニル共重合体（Ａ）について、所望に応じて採用できるし、かつ、こうした架橋反応を通してすぐれた性能の塗膜が得られるという特異な組成物であるということができる。

【００３８】本発明組成物の必須成分としての前記変性ビニル共重合体（Ａ）には乾性油脂肪酸が導入されているために、本発明組成物は、全体として、ウレタン系に使用されているアクリルポリオール用の溶剤よりも溶解力の弱い溶剤（弱溶剤）に溶解され易くなっている処から、弱溶剤を多量に使用できるという利点があり、したがって旧塗膜を侵しにくい補修用塗料を得ることができる。

【００３９】さらに、エポキシ基含有ビニル共重合体に乾性油脂肪酸を付加反応させるという独得の手法により、本発明組成物の必須成分たる変性共重合体（Ａ）は水酸基を有することにもなるし、加えて、本発明においては、所要により、エポキシ基含有ビニルモノマーの他にも、水酸基含有ビニルモノマーをも併用することができる処から、このようにすれば、更に水酸基を含有せしめることもでき、その結果、ポリイソシアネート（Ｅ）を配合せしめることによってウレタン架橋硬化の手法も採れるし、さらにはドライヤー（Ｄ）による酸化重合架橋硬化と、このウレタン架橋硬化との二つの架橋反応による硬化の手法をも採れるという利点がある。

【００４０】

【実施例】次に、本発明を参考例、実施例および比較例により具体的に説明するが、以下において部および％は特に断りのない限り、すべて重量基準であるものとする。

【００４１】

参考例１〔変性ビニル共重合体（Ａ）の調製例〕

温度計、還流冷却器、撹拌機および窒素ガス導入口を備えた四ツ口フラスコに、キシレンの８００部、「ベッコゾールＰ−４７０−７０」〔大日本インキ化学工業（株）製の長油アルキド樹脂〕の７１部およびジ−ｔ−ブチルパーオキシド（以下、ＤＴＢＰＯと略記する。）の2部を仕込んで１２５℃に昇温し、同温度になった処で、スチレン（Ｓｔ）の４００部、メチルメタクリレート（ＭＭＡ）の３００部、アクリロニトリル（ＡＮ）の５５部、グリシジルメタクリレート（ＧＭＡ）の１２５部、エチルアクリレート（ＥＡ）の７０部、アゾビスイソブチロニトリル（ＡＩＢＮ）の１０部、ｔ−ブチルパーオクテート（ＴＢＰＯ）の7部およびｔ−ブチルパーベンゾエート（ＴＢＰＢ）の4部からなる混合物を５時間で滴下し、滴下終了後も同温度に５時間保持させて不揮発分（ＮＶ）が５３．９％となった処で、あまに油脂肪酸の５０部と大豆油脂肪酸の１５０部と２−メチルイミダゾール（２ＭＩＺ）の０．２部とを加えて同温度でグリシジル基とカルボキシル基との付加反応を行なうこと１３時間にして、ＮＶが６０．３％で、粘度（ガードナー；以下同様）がZ_6で、酸価が２．６なる脂肪酸変性ビニル共重合体の溶液を得たが、このものにキシレンの４００部を加えてＮＶを５０％に調整した。

【００４２】かくして得られた樹脂溶液はＮＶが５０．１％で、粘度がＹ−Ｚで、色数（ガードナー；以下同様）が5〜6で、ゲル・パーミエーション・クロマトグラフィー（ＧＰＣ）による数平均分子量（以下、Ｍｎと略記する。）が8，３００なる透明な溶液であった。以下、これを変性共重合体（Ａ−１）と略記する。

【００４３】参考例２（同上）

参考例１と同様のフラスコに、「ベッコゾール１３４３」（同上社製の中油アルキド樹脂）の２００部、ターペンの１，３００部およびＤＴＢＰＯの3部を仕込んで１２０℃に昇温し、同温度でＳｔの３００部、ＭＭＡの

３００部、ＧＭＡの２００部、ｎ－ブチルアクリレート（ＢＡ）の１００部、ＡＩＢＮの１５部、ＴＢＰＯの１０部およびＴＢＰＢの２部からなる混合物を５時間で滴下し、さらに同温度で１２時間保持して重合を続行せしめてＮＶが４２．０％なる、この段階ではターペンに溶解していない白色ワックス状のビニル共重合体が得られた。

【００４４】次いで、この共重合体に棉実油脂肪酸の１００部と脱水ひまし油脂肪酸の３００部とを加えて１５０℃で、酸価が約１となるまで反応せしめた処、ＮＶが０．８％で、粘度が$Z-Z_1$で、酸価が１．１で、色数が１～２で、かつＭｎが７，２００なる透明な樹脂溶液が得られた。以下、これを変性共重合体（Ａ－２）と略記する。

【００４５】参考例３（同上）
参考例１と同様のフラスコに、キシレンの１，２００部、「ベッコゾールＰ－４７０－７０」の２９部、ＤＴＢＰＯの４部を仕込んで１２５℃に昇温して同温度になった処でＳｔの２００部、ＭＭＡの２３０部、ＧＭＡの１２５部、ＢＡの１００部、ｎ－ブチルメタクリレート（ＢＭＡ）の２２５部、２－ヒドロキシエチルメタクリレート（２－ＨＥＭＡ）の１００部、ＡＩＢＮの５部、ＴＢＰＯの３部およびＴＢＰＢの５部からなる混合物を５時間で滴下し、さらに同温度で重合を続行させてＮＶが４４％になった処で、あまに油脂肪酸の１００部とサフラワー油脂肪酸の１００部とBF_3エーテラートの０．０２部とを加えて酸価１付近まで反応させた処、ＮＶが５０．５％で、粘度がZ_4で、色数が２で、酸価が１．８で、水酸基価が３５で、かつＭｎが１４，０００なる透明な樹脂溶液が得られた。以下、これを変性共重合体（Ａ－３）と略記する。

【００４６】参考例４（同上）
参考例１と同様のフラスコに、キシレンの１，０７５部、「ベッコゾールＪ－５７１」（同上社製の長油アルキド樹脂）の１２５部およびＤＴＢＰＯの４部を仕込んで１２５℃に昇温し、同温度になった処で、Ｓｔの４００部、ＢＭＡの２００部、ＧＭＡの５０部、２－ＨＥＭＡの１００部、ＡＮの５０部、ＢＡの１００部、ＴＢＰＯの１８部、ＴＢＰＢの４部からなる混合物を４時間で滴下し、１２時間重合を続行させたのち１５０℃に昇温して、脱水ひまし油脂肪酸の１００部を加えて酸価１付近まで付加反応を続行させた処、ＮＶが４９．３％、粘度がZ_1、酸価が１．２、水酸基が３０、色数が５～６、Ｍｎが１１，０００なる透明な樹脂溶液が得られた。以下、これを変性共重合体（Ａ－４）と略記する。

【００４７】参考例５（同上）
還流冷却器の代わりに、水分分離器を付すように変更させた以外は、参考例１と同様のフラスコに、イソフタル酸５４５部、アジピン酸２４８部、ネオペンチルグリコール３６２部、トリメチロールプロパン２７６部およびフマル酸１８部を仕込んでN_2気流中で、１８０℃３時間反応させ、次いで２時間かけて２２０℃まで昇温させて反応を続行せしめ、同温度で固形分酸価が約６となった時点で降温したのち、キシレン／酢酸ブチル＝５０／５０（重量比）なる混合溶剤でＮＶを６０％に希釈させて、粘度がＨ－Ｉ、酸価が３．８、水酸基価が８１、色数が２なる重合性不飽和結合含有のオイルフリー・アルキド樹脂溶液を得た。

【００４８】次いで、この樹脂溶液の３４部とキシレンの１，２００部およびＤＴＢＰＯの５部とを参考例１と同様のフラスコに仕込んで１２５℃に昇温し、同温度になった処でＳｔ３００部、ＭＭＡ３０部、ｔ－ブチルメタクリレート（ｔ－ＢＭＡ）１００部、ＧＭＡ１２５部、ＢＭＡ２８５部、２－ＨＥＭＡ４０部、ＢＡ１００部、ＡＩＢＮ８部、ＴＢＰＯ３部およびＴＢＰＢ５部からなる混合物を５時間かけて滴下し、さらに同温度で重合を継続せしめてＮＶが４４％になった処で、あまに油脂肪酸の１００部、サフラワー油脂肪酸の１００部およびBF_3エーテラートの０．０４部を加えて酸価１付近まで反応させた処、ＮＶが５０．１％、粘度がＹ－Ｚ、酸価が１．９、色数が２、水酸基価が２５で、かつ、Ｍｎが１２，０００なる透明な樹脂溶液が得られた。以下、これを変性共重合体（Ａ－５）と略記する。

【００４９】参考例６（同上）
Ｓｔの代わりに同量のｔ－ＢＭＡを用いるように変更させた以外は、参考例２と同様にして、ＮＶが５０．６％、粘度がＹ、色数が２、酸価が１．５で、かつ、Ｍｎが７，１００なる透明な樹脂溶液を得た。以下、これを変性共重合体（Ａ－６）と略記する。

【００５０】参考例７（同上）
２００部のＳｔの代わりに、１００部のｔ－ＢＭＡ、５０部のＮ－ｉ－プロピルパーフルオロオクタンスルホンアミドエチルアクリレートおよび５０部の「ビスコート８Ｆ」〔大阪有機化学（株）製のオクタフルオロブチルメタクリレート〕を用いるように変更させた以外は、参考例３と同様にしてＮＶが４９．８％、粘度がZ_3、色数が２、酸価が１．７、水酸基価が３５で、かつＭｎが１４，０００なる透明な樹脂溶液を得た。以下、これを変性共重合体（Ａ－７）と略記する。

【００５１】参考例８（同上）
参考例１と同様のフラスコに、キシレンの８１８部とＤＴＢＰＯの２部とを仕込んで１２５℃に昇温し、同温度になってからは、ＢＡの量を１２０部に変更させた以外は、参考例１と同様に行なってＮＶが５４．１％になった処で、あまに油脂肪酸の５０部と大豆油脂肪酸の１５０部と２－ＭＩＺの０．２部とを加えて酸価２．５付近まで付加反応を続けた。次いで、ここへ４００部のキシレンを加えてＮＶを５０％に調整させた処、ＮＶが４９．８％、粘度がＹ、色数が５～６、酸価が２．２で、かつ、Ｍｎが８，０００なる透明な樹脂溶液が得られ

た。以下、これを変性共重合体（Ａ−８）と略記する。

【００５２】参考例9（同上）
「ベッコゾール１３４３」の使用を一切欠如し、ターペンの使用量を１，４００部とし、かつNVが４１．８％なる白色ワックス状のビニル共重合体が得られるように変更させた以外は、参考例2と同様に行なった処、ＮＶが５０．１％、粘度がＹ−Ｚ、酸価が１．０、色数が１〜２で、かつ、Ｍｎが７，０００なる透明な樹脂溶液が得られた。以下、これを変性共重合体（Ａ−９）と略記する。

【００５３】参考例１０（同上）
３．４部の重合性不飽和結合含有オイルフリー・アルキド樹脂溶液の代わりに、２０部のBMAと１４部のキシレンとを用い、かつ、フラスコへの初期仕込量を１，２００部から１，２１４部に、および滴下すべきBMAの量を２８５部から３０５部に変更させた以外は、参考例5と同様にしてNVが４９．９％、粘度がＸ−Y_2、酸価が１．８、色数が１、水酸基価が２５で、かつMnが１２，０００なる透明な樹脂溶液を得た。以下、これを変性共重合体（Ａ−１０）と略記する。

【００５４】参考例１１（同上）
２００部のＳｔの代わりに同量のｔ−ＢＭＡを、２９部の「ベッコゾールＰ−４７０−７０」の代わりに、それぞれ、２０部のBMAと9部のキシレンを用いるように変更し、なおかつ、これらのビニルモノマーおよび溶剤は、いずれも、初期仕込分としてでなく、滴下分として用いるように変更した以外は、参考例3と同様にして、NVが５０．０％、粘度がZ_2、色数が１、酸価が１．９、水酸基価が３５でかつ、Ｍｎが１４，０００なる透明な樹脂溶液を得た。以下、これを変性共重合体（１−１１）と略記する。

【００５５】実施例1〜２３ならびに比較例1および2
参考例1〜8で得られた変性共重合体（Ａ−１）〜（Ａ−８）を用い、かつ、第1表および第2表に示されるような「タイペークＣＲ−９３」〔石原産業（株）製ルチル型酸化チタン〕、６％ナフテン酸コバルト／２４％ナフテン酸鉛＝５０／５０（重量比）なるドライヤー、セルローズ誘導体、紫外線吸収剤および／またはポリイソシアネートをも用いて白エナメル塗料を調製した。ただし、比較例1および2は、それぞれ、アクリルウレタン系自動車補修用塗料として市販されているものを使用した場合の例である。

【００５６】なお、このセルローズ誘導体としては、それぞれ、１／４秒のニトロセルローズ（１／４″ＮＣ）と、「ＥＡＢ−５５１−０．２」〔米国イーストマン・コダック社製のセルローズ・アセテート・ブチレート（ＣＡＢ）〕とを用い、また紫外線吸収剤としては「チヌビン２９２」／「チヌビン９００」＝５０／５０（重量比）なる混合物（両「チヌビン」は西ドイツ国チバ・ガイギー社製品）を用い、ポリイソシアネートとしては、「バーノックＤＮ−９５０」〔大日本インキ化学工業（株）製のヘキサメチレンジイソシアネート系ポリイソシアネート〕と、「コロネートＥＨ」〔日本ポリウレタン工業（株）製のヘキサメチレンジイソシアネート系ポリイソシアネート〕とを用いたが、実施例２および２２においては、２部のブチルベンジルフタレートなる可塑剤をも併用したし、また、セルローズ誘導体はいずれも４０％メチルエチルケトン溶液として用いた。

【００５７】そして、白エナメルの塗料化は塗料用ワニスの主剤成分たる変性共重合体（Ａ）の１００部と所定量の「タイペークＣＲ−９３」とに、さらに３０部のキシレンと２００部のガラスビーズとを加えてサンドミルにて９０分間練肉せしめることにより行なって、３５％なるPWCとしたが、このさい、希釈用シンナーとしてはキシレン／酢酸ｉ−ブチル＝９０／１０（重量比）なる混合溶剤を用いた。次いで、塗装はスプレー塗装法によったが、基材としては「ボンデライト＃１４４」処理ダル鋼板およびガラス板を用い、硬化条件としては６０℃に２０分間なる強制乾燥を採用し、各塗膜性能の試験はかかる強制乾燥後７日間放置してから行なったものである。

【００５８】各試験項目のうち、「付着」試験はゴバン目を切ったのち、つまりクロスカットを入れたのち、セロファン・テープ剥離せしめたものであるし、「耐ガソリン性」の試験はレギュラー・ガソリンに２時間浸漬後の塗膜の軟化と変色の程度、およびブリスターの有無などの目視判定から総合的に評価したものであるし、「耐候性」の試験はサンシャイン・ウエザオ・メーターにて１，５００時間曝露した場合と、宮崎市において２年間屋外曝露した場合とにおける、それぞれの光沢保持率（％）を以て表示したものであるし、「乾燥性」の試験は指触乾燥（単位：分）と、塗膜表面上に４枚重ねのガーゼを載せ、その上に、さらに、１００ｇの分銅を１分間載せたのちのガーゼ跡を目視判定によったものとの２通りを行なったものであるが、この乾燥性の判定評価基準は下記によったものである。

【００５９】◎ …… ガーゼ跡全くなし
○ …… ガーゼ跡少々あり
△ …… ガーゼ跡かなりあり
× …… 著しくガーゼ跡あり

【００６０】なお、「リフティング性」は特に次に示されるような方法で試験され、判定評価されたものである。すなわち、A型試験法は「ボンデライト＃１４４」処理ダル鋼板上に既に塗装されているウレタン系、熱硬化アクリル系または熱硬化ポリエステル系などの架橋型の旧塗膜に、まず市販のラッカー型プライマー・サーフェーサー〔イサム塗料（株）製の「ニューワンコート」を使用。〕を塗装し、６０℃で４０分間強制乾燥させて一昼夜放置後に＃４００耐水ペーパーで研磨し乾燥してから脱脂した塗膜の上に、さらに、実施例１〜２３なら

びに比較例1および2の各塗料を塗装するというものであり、このケースでは、リフティングが現われるのはプライマー・サーフェーサーの塗膜の部分においてである。

【0061】次に、B型試験法は上記した如き処理鋼板上に既に塗装されているニトロセルローズ・ラッカー、変性アクリル・ラッカー、ストレート・アクリル・ラッカーまたはハイソリッド・ラッカーなどのラッカー型の旧塗膜に、まず市販のウレタン系プライマー・サーフェーサー〔同上社製の「ハイプラサーフ2C」を使用。〕を塗装し、60℃で40分間強制乾燥して、一昼夜放置後に、＃400耐水ペーパーで研磨し乾燥してから脱脂＊した塗膜の上に、さらに、実施例1〜23ならびに比較例1および2の各塗料を塗装するというものであり、このケースでは、リフティングが現われるのは旧塗膜の部分においてである。

【0062】各実施例および比較例の結果は、実施例1〜20については第1表に、実施例21〜23ならびに比較例1および2については第2表に、それぞれ分けて示すが、比較例1および2だけは、それぞれの表に示した。

【0063】

【表1】

第1表（1）

		塗料配合					
実施例	変性共重合体	主剤	酸化チタン	ドライヤー溶液	セルローズ溶液	紫外線吸収剤	ポリイソシアネート
1	A−1	100	27	2	N　14		
2	A−1		31	2			
3	A−1		27	2		0．2	
4	A−1		27	2			
5	A−3		27	2			
6	A−3		28	2	N6．5		
7	A−3		35			0．2	B　21
8	A−3		35	1		0．2	B　21
9	A−4		27	2			
10	A−4		34				B　18
11	A−4		36		N6．5		B　18

【0064】《第1表の脚注》

N………「1／4秒のニトロセローズ（1／4″ NC）」の略記

E………「EAB−551−0．2」の略記

B………「バーノック　DN−950」の略記

C………「コロネート　EH」の略記

【0065】

※

※光沢　………60度鏡面反射率（％）

エリクセン値………単位：mm

耐衝撃性　………1／2インチのノッチ付、500g（荷重）、凹型

単位：mm

【0066】

【表2】

第1表（2）

		塗料配合					
実施例	変性共重合体	主剤	酸化チタン	ドライヤー溶液	セルローズ溶液	紫外線吸収剤	ポリイソシアネート
12	A－4	100	28	1	N6．5		
13	A－5		28	2			
14	A－5		33				B　15
15	A－5		33	1			B　15
16	A－6		27	2			
17	A－7		34	2	E　31		
18	A－7		40		E　31		C　12
19	A－7		40	1	E　31		C　12
20	A－7		27	2			
比較例1	市販アクリルウレタン系塗料（A）						
比較例2	市販アクリルウレタン系塗料（B）						

【0067】　＊　＊【表3】

第　1　表（3）

実施例	光沢値	鉛筆硬度	付着性	エリクセン値	耐衝撃性	耐ガソリン性	組合せA型	組合せB型
1	96	～2H	100	＞7	＞50	○	◎	◎
2	94	2H		＞7	＞50	○～△	◎	◎
3	96	～2H		＞7	＞50	○	◎	◎
4	94	～2H		＞7	＞50	○	◎	◎
5	93	～2H		＞7	＞50	○	◎～○	◎～○
6	93	2H		＞7	40	○～△	◎	◎
7	95	2H		＞7	＞50	◎	◎～○	◎～○
8	94	～3H		＞7	＞50	◎	◎～○	◎～○
9	96	～2H		＞7	＞50	○	◎～○	◎～○
10	97	2H		＞7	＞50	◎	◎～○	◎～○
11	94	2H		＞7	＞50	◎	◎～○	◎～○

【0068】《第1表の脚注》「光沢」、「鉛筆硬度」、「付着性」、「エリクセン値」、「耐衝撃性」ならびに「耐ガソリン性」を総称して、「塗膜諸物性」とする。また、「組合せA型」および「組合せB型」は、それぞれ、上塗り塗料と下塗り塗料との組み合わせを指称するものであって、これらの両性能を合わせて、「リフティング性」と総称する。

＊「100」………「100／100」の意味である。

【0069】鉛筆硬度の表示における、「～H」、「～2H」および「～3H」は、それぞれ、順次、「F～H」、「H～2H」および「2H～3H」を表わすものとする。

【0070】

【表4】

第　１　表（４）

実施例	光沢値	鉛筆硬度	付着性	エリクセン値	耐衝撃性	耐ガソリン性	組合せA型	組合せB型
１２	９５	２Ｈ	１００	＞７	４５	○	◎	◎
１３	９４	～２Ｈ		＞７	４５	○	◎	◎
１４	９５	～２Ｈ		＞７	＞５０	◎	◎～○	◎～○
１５	９５	２Ｈ		＞７	＞５０	◎	◎～○	◎～○
１６	９２	Ｈ		＞７	＞５０	○	◎	◎
１７	９１	～２Ｈ		＞７	４０	○	◎～○	◎～○
１８	９３	２Ｈ		＞７	＞５０	◎	◎～○	◎～○
１９	９３	２Ｈ		＞７	＞５０	◎	◎～○	◎～○
２０	９２	～２Ｈ		＞７	＞５０	○	◎	◎
比１	９４	Ｆ	１００	＞７	＞５０	◎～○	×	×
比２	９３	～Ｈ		＞７	＞５０	○	×	×

【００７１】《第１表の脚注》
「比１」………比較例１の略記
「比２」………比較例２の略記

＊【００７２】
【表５】

第　１　表（５）

実施例	促進耐候	屋外曝露	指触乾燥	１	３	５	７
１	７０	７４	６	△～×	○～△	◎～○	◎
２	６８	７２	４	△	○	◎～○	◎
３	７４	７８	６	△～×	○～△	◎～○	◎
４	７０	７５	１３	×	△	○	◎～○
５	７５	７７	７	△～×	○～△	◎～○	◎

6	70	73	4	△	○	◎～○	◎
7	84	92	8	△～×	○～△	◎～○	◎
8	82	91	6	△	○	◎～○	◎
9	76	80	7	△～×	○～△	◎～○	◎
10	81	86	8	×	△	○	◎～○
11	71	78	5	△	○～△	◎～○	◎

【0073】《第1表の脚注》「組合せA型」および「組合せB型」は、それぞれ、上塗り塗料と下塗り塗料との組み合わせを指称するものであって、これらの両性能を合わせて、「リフティング性」と総称する。

【0074】上表中の「1」、「3」、「5」および「7」は、それぞれ、「放置時間（ｈｒｓ．）」を表わし、これらの各データは、「乾燥性」を示すものである。

【0075】

【表6】

第　1　表（6）

実施例	促進耐候	屋外曝露	指触乾燥	1	3	5	7
12	71	74	5	△	○	◎～○	◎
13	75	79	7	△～×	○～△	◎～○	◎
14	82	88	9	△～×	○～△	◎～○	◎
15	81	86	5	△～×	○	◎～○	◎
16	70	77	14	△～×	○～△	◎～○	◎
17	73	80	6	△	○	◎～○	◎
18	75	84	5	△	○	◎～○	◎
19	76	81	8	△	○	◎～○	◎
20	70	76	9	△～×	○～△	◎～○	◎
比1	76	80	10	△	△～×	○～△	○
比2	74	81	9	△～×	△	○～△	◎～○

【0076】

【表7】

第２表（１）

実施例	変性共重合体	塗料配合 主剤	酸化チタン	ドライヤー溶液	セルローズ溶液	紫外線吸収剤	ポリイソシアネート
２１	Ａ－８	１００	２７	２			
２２	Ａ－８		３１	２	Ｎ　１４		
２３	Ａ－８		２７	２			０．２
比較例１		市販アクリルウレタン系塗料（Ａ）					
比較例２		市販アクリルウレタン系塗料（Ｂ）					

【００７７】《第２表の脚注》
Ｎ………「１／４秒のニトロセローズ（１／４″ ＮＣ）」の略記
光沢　………６０度鏡面反射率（％）
エリクセン値………単位：ｍｍ
耐衝撃性　………１／２インチのノッチ付、５００ｇ（荷重）、凹型
単位：ｍｍ

【００７８】

【表８】

第２表（２）

実施例	光沢値	鉛筆硬度	付着性	エリクセン値	耐衝撃性	耐ガソリン性	組合せＡ型	組合せＢ型
２１	９４	～２Ｈ	１００	＞７	＞５０	○	◎	◎
２２	９５	Ｈ		＞７	＞５０	○～△	◎	◎
２３	９６	～２Ｈ		＞７	＞５０	○	◎	◎
比１	９４	Ｆ	１００	＞７	＞５０	◎～○	×	×
比２	９３	～Ｈ		＞７	＞５０	○	×	×

【００７９】《第２表の脚注》「光沢」、「鉛筆硬度」、「付着性」、「エリクセン値」、「耐衝撃性」ならびに「耐ガソリン性」を総称して、「塗膜諸物性」とする。また、「組合せＡ型」および「組合せＢ型」は、それぞれ、上塗り塗料と下塗り塗料との組み合わせを指称するものであって、これらの両性能を合わせて、「リフティング性」と総称する。
「１００」………「１００／１００」の意味である。

【００８０】鉛筆硬度の表示における、「～Ｈ」、「～２Ｈ」および「～３Ｈ」は、それぞれ、順次、「Ｆ～Ｈ」、「Ｈ～２Ｈ」および「２Ｈ～３Ｈ」を表わすものとする。

【００８１】
「比１」………比較例１の略記
「比２」………比較例２の略記

【００８２】

【表９】

第　2　表（3）

実施例	促進耐候	屋外曝露	指触乾燥	1	3	5	7
21	69	74	6	△～×	○～△	◎～○	◎
22	69	71	5	△	○	◎～○	◎
23	74	74	6	△～×	○～△	◎～○	◎
比1	76	80	10	×	△～×	○～△	◎
比2	74	81	9	△～×	△	○～△	◎～○

【0083】《第2表の脚注》「組合せA型」および「組合せB型」は、それぞれ、上塗り塗料と下塗り塗料との組み合わせを指称するものであって、これらの両性能を合わせて、「リフティング性」と総称する。

【0084】上表中の「1」、「3」、「5」および「7」は、それぞれ、「放置時間（ｈｒｓ．）」を表わし、これらの各データは、「乾燥性」を示すものである。

【0085】実施例24～33および比較例3～6

まず、「アクリディック44－198」〔大日本インキ化学工業（株）製のアクリルポリオール〕と「バーノックDN－950」（同上社製のイソシアネート化合物）とを、OH／NCO＝1／1なる当量比となるようにして、シアニン・ブルーで青色に着色し、かつ、アルペースト1109MA」〔東洋アルミニウム（株）製のアルミ・ペースト〕をも加えて10％のPWCにして下地塗料を調製し、次いで、これを「ボンデライト＃144」処理ダイ鋼板上にエアースプレーにてメタリック・ベース・コートせしめたのち、第3表に示すような配合割合でトップ・クリヤーを調製し〔但し、希釈シンナーとしてはキシレン／酢酸ｉ－ブチル＝90／10（重量比）を用いた。〕、エアースプレーにてクリヤー・コートを行ない、1時間セッティングさせたのち、60℃に20分間強制乾燥を行なって硬化塗膜を得た。

【0086】つまり、このシリーズの各実施例および比較例は、いわゆる“2コート・1ベーク系”についてのものである。しかるのち、この強制乾燥後7日間放置させてから、それぞれの塗膜について性能評価を行なった。

【0087】各試験項目のうち、光沢、硬度、エリクセン、耐衝撃性、耐ガソリン性および耐候性は既設した通りのものであるが、相剥ぎ性および耐候性は既設した通りのものであるが、相剥ぎ性および仕上がり外観については下記の如き要領によったものである。

【0088】すなわち、「相剥ぎ性」はゴバン目を切ったのち、つまり、クロスカットを入れたのち、セロファン・テープによる剥離を行なって、トップコートとベースコートとの層間付着性をチェックしてなされるものであり、次の評価判定基準によった。

◎………異状なし
×………剥れあり

【0089】他方、「仕上がり外観」は塗面のメタルむら、正面ヅヤ、透しヅヤおよび肉持感を目視により総的に判断したものであり、次の評価判定基準によった。

◎………優秀
○………良好
△………普通
×………不良

【0090】以上の結果は、まとめて第3表に示す。なお、比較例3、4、5および6は、それぞれ、市販アクリルウレタン系自動車補修用塗料を用いた場合の例である。

【0091】

【表10】

第3表（1）

		トップ・クリヤーの配合割合					
実施例	変性共重合体	主剤	酸化チタン	ドライヤー溶液	セルロース溶液	紫外線吸収剤	ポリイソシアネート
24	A−3	100		2			
25	A−3					0.2	B　21
26	A−3			1		0.2	B　21
27	A−5			2			
28	A−5			2		0.2	
29	A−5						B　21
30	A−7			2			
31	A−7			2	E　31		
32	A−7				E　31		C　12
33	A−7			1	E　31	0.2	C　12

【0092】《第3表の脚注》
E………「EAB−551−0．2」の略記
B………「バーノック　DN−950」の略記
C………「コロネート　EH」の略記

【0093】光沢　………60度鏡面反射率（%）　＊エリクセン値………単位：mm
耐衝撃性　………1／2インチのノッチ付、500g（荷重）、凹型
単位：mm

【0094】

【表11】

第3表（2）

	トップ・クリヤーの配合割合
比較例3	市販アクリルウレタン系塗料（C）
比較例4	市販アクリルウレタン系塗料（D）
比較例5	市販アクリルウレタン系塗料（E）
比較例6	市販アクリルウレタン系塗料（F）

【0095】

【表12】

第3表（3）	塗膜諸物性					
	光沢	鉛筆硬度	相剥ぎ性	エリクセン値	耐衝撃性	耐ガソリン性
実施例 24	99	～2H	◎	＞7	＞50	◎～○
実施例 25	98	2H		＞7	＞50	◎
実施例 26	99	2H		＞7	＞50	◎
実施例 27	96	H		＞7	45	○
実施例 28	96	H		＞7	50	○
実施例 29	98	～2H		＞7	＞50	◎
実施例 30	95	H		6	40	○
実施例 31	92	～2H		7	40	○
実施例 32	94	2H		＞7	45	◎
実施例 33	94	2H		＞7	45	◎

【0096】

【表13】

第3表（4）	塗膜諸物性					
	光沢	鉛筆硬度	相剥ぎ性	エリクセン値	耐衝撃性	耐ガソリン性
比較例3	95	H	◎	＞7	＞50	◎～○
比較例4	97	F		6	30	○
比較例5	91	H		＜1	＜10	△
比較例6	90	H		＜1	＜10	△～×

【0097】実施例34～40および比較例7～10

このシリーズの各実施例および比較例は顔料分散性についての検討を行なうためのものであって、まず、エナメルベースはいずれも、下記の如き所定のPWCになるように変性共重合体（A－1）～（A－11）の100部に対して、各顔料を秤取り、さらに、30部のキシレンと200部のガラスビーズを各別に加えてサンドミルにて2時間混練せしめて調製し、次いで、それぞれの練肉エナメルベースに、そこに用いた変性共重合体の固型分に対して4％の、6％ナフテン酸コバルト／24％ナフテン酸鉛＝50／50（重量比）なる混合物を加えて各種の塗料を調製した。

【0098】白……「タイペークCR－93」、PWC：35％

黒……「ロイヤル・スペクトラ・マークII」（米国コロンビア・カーボン社製のカーボン・ブラック）、PWC：30％

赤……「ファーストゲン・スーパーレッドBN」〔大日

本インキ化学工業（株）製のキナクリドン系顔料〕、ＰＷＣ：１０％
緑……「ファーストゲン・グリーンＳ」（同上社製のシアニン・グリーン）、ＰＷＣ：１０％

【００９９】次いで、それぞれの塗料について顔料分散性の検討を行なったが、そのうち、まず、塗料のチキソ性および顔料の凝集の有無についての評価判定基準は次の通りである。

◎……異状なし
×……チキソ性または凝集があり、分散性不良

【０１００】次に、四色混合系のスプレー／流し塗りの色差（ΔＥ）は白／黒／赤／緑＝１００／５／５／５（重量比）なる割合で、上記の各色のエナメルワニスを混合し、さらに、６％ナフテン酸コバルト／２４％ナフテン酸鉛＝５０／５０（重量比）なる混合物を加えて調製された四色混合系塗料を各別にブリキ板上に、まず、スプレー塗装し、次いで、指触乾燥せしめたのち流し塗りせしめた塗板について色差（ΔＥ）を測定することにより行なわれるが、この値が小さいほど色差が小さく、したがって、顔料分散性が良好であるといえる。

【０１０１】以上の結果を、まとめて第４表に示すが、酸化チタン（「タイペークＣＲ－９３」）を用いた場合のチキソ性および顔料の凝集は、各実施例および比較例ともに認められなかったので、同表には示していない。

【０１０２】

【表１４】

第4表（1）

			実　施　例			
			34	35	36	37
使用した変性共重合体（A）			A－1	A－2	A－3	A－4
顔料分散性	カーボン・ブラック	チキソ性	◎			
		顔料の凝集	◎			
	キナクリドン系赤色顔料	チキソ性	◎			
		顔料の凝集	◎			
	シアニン・グリーン	チキソ性	◎			
		顔料の凝集	◎			
	四色混合系のスプレー／流し塗りの色差（ΔE）		0．3	0．4	0．4	0．3

【０１０３】

【表１５】

第4表（2）

			実施例		
			38	39	40
使用した変性共重合体（A）			A－5	A－6	A－7
顔料分散性	カーボン・ブラック	チキソ性	◎		
		顔料の凝集	◎		
	キナクリドン系赤色顔料	チキソ性	◎		
		顔料の凝集	◎		
	シアニン・グリーン	チキソ性	◎		
		顔料の凝集	◎		
	四色混合系のスプレー／流し塗りの色差（ΔE）		0．4	0．5	0．5

【0104】

【表16】

第4表（3）

			比較例			
			7	8	9	10
使用した変性共重合体（A）			A－8	A－9	A－10	A－11
顔料分散性	カーボン・ブラック	チキソ性	×			
		顔料の凝集	×			
	キナクリドン系赤色顔料	チキソ性	×			
		顔料の凝集	×			
	シアニン・グリーン	チキソ性	×			
		顔料の凝集	×			
	四色混合系のスプレー／流し塗りの色差（ΔE）		6．3	7．1	8．0	7．5

【0105】実施例41
参考例3で得られた変性ビニル系共重合体の溶液（A－3）それ自体の100部のみを自動車補修塗料用樹脂として用いるべく、これを実施例24～33および比較例3～6と同様のシリーズの一環として、この変性ビニル系共重合体の溶液（A－3）それ自体についての、塗膜の諸性能の評価を行った。つまり、かかる変性樹脂（A－3）の100部を用い、かつ、その他の成分の使用は、一切、欠如するように変更した以外は、実施例24～33および比較例3～6と同様にして行ったものであ

る。それらの結果は、まとめて、第5表に示す。

【0106】実施例42
参考例3で得られた変性ビニル系共重合体の溶液（A－3）それ自体の100部と、酸化チタンの27部とから、これまた、自動車補修塗料用樹脂として用いるべく、これを実施例1～23ならびに比較例1および2と同様のシリーズの一環として、この変性ビニル系共重合体の着色物、すなわち、エナメル塗料についての、塗膜＊の諸性能の評価を行った。つまり、かかる変性樹脂（A－3）の100部と、「タイペーク　CR－93」の27部とを用い、かつ、その他の成分の使用は、一切、欠如するように変更した以外は、実施例1～23ならびに比較例1および2と同様にして行ったものである。それらの結果は、まとめて、第5表に示す。

【0107】
【表17】

第　5　表（1）

		トップ・クリヤーの配合割合		塗膜諸物性（1－1）		
実施例	変性共重合体	主剤	「タイペーク　CR－93」	光沢	鉛筆硬度	相剥ぎ性
41	A－3	100	－	99	H	◎
		塗料配合割合		塗膜諸物性（1－2）		
実施例	変性共重合体	主剤	「タイペーク　CR－93」	光沢	鉛筆硬度	付着性能
42	A－3	100	27	93	～2H	100

【0108】《第5表の脚注》
光沢………60度鏡面反射率（％）
なお、表中の「～2H」は、「H～2H」を意味する。
また、表中の「100」は、「100／100」を意味する。

【0109】
【表18】

第　5　表（2）

	塗膜諸物性（1－3）		
実施例 41	仕上がり外観	促進耐候	屋外曝露

【0110】※
※【表19】

第　5　表（3）

	塗膜諸物性（1－4）								
実施例	A型	B型	促進	屋外	指触	1	3	5	7
42	◎	◎	66	72	8	×	△	○～△	◎～○

【0111】《第5表の脚注》
「A型」………「リフティング性」なる物性を示すための、上塗りと下塗りとの組み合わせのうちの、その一形★式
「B型」………同上
「促進」………「耐候性」なる物性を示すためのもの

で、「促進耐候性」を意味する。

「屋外」………「耐候性」なる物性を示すためのもので、「屋外曝露」を意味する。

【0112】表中の「１」、「３」、「５」および「７」は、それぞれ、「乾燥性」を示すための、「放置時間（ｈｒｓ．）」を意味する。

【0113】

【発明の効果】本発明の自動車補修塗料用樹脂組成物は、つまり、特定の乾性油脂肪酸変性ビニル系共重合体を必須のベース樹脂成分とし、セルローズ誘導体および紫外線吸収剤をも含んで成る、さらには、ドライヤーおよび／またはポリイソシアネートをも含んで成る、自動車補修塗料用樹脂組成物は、とりわけ、光沢、乾燥性ならびに肉持感などに優れ、しかも、下地塗膜ないしは既設塗膜などを侵しにくいという、極めて実用性の高いものである。

フロントページの続き

(51)Int.Cl.^{5}	識別記号	庁内整理番号	ＦＩ	技術表示箇所
C09D 201/00	PDD	7415－4J		